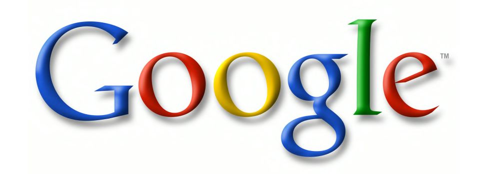
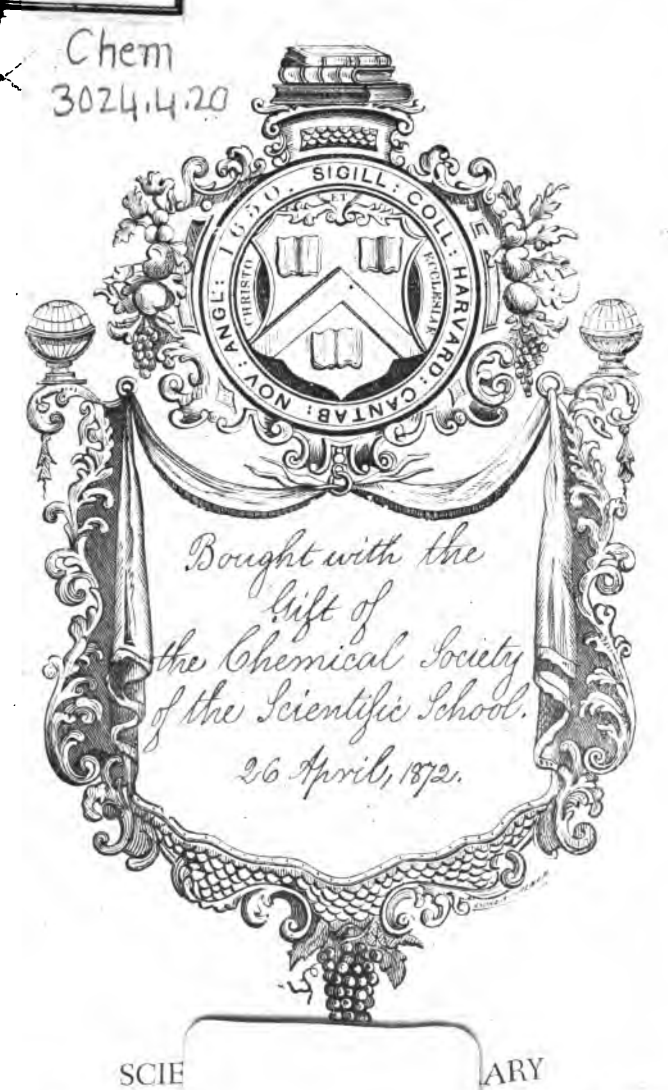
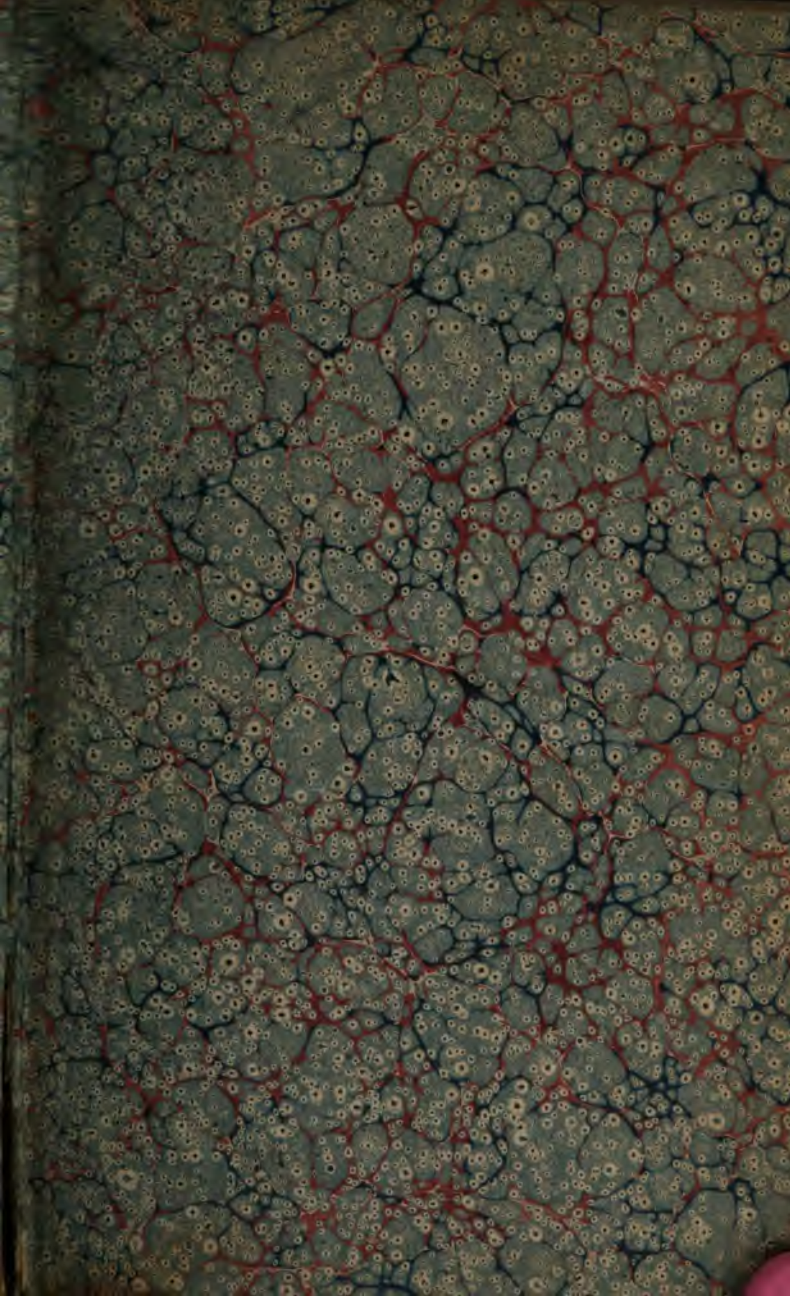





SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
Bought with the
Gift of
the Chemical Society
of the Scientific School.
26 April, 1872.



PRÉCIS

DE CHIMIE

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

LE BACCALAURÉAT ÈS SCIENCES

RÉSUMÉ DES CONNAISSANCES EXIGÉES PAR LE PROGRAMME OFFICIEL

PAR UNE RÉUNION DE PROFESSEURS

PRÉCIS DE CHIMIE

PAR

Louis

L. TROOST

DOCTEUR ÈS SCIENCES, PROFESSEUR AU LYCÉE BONAPARTE

Rédigé conformément aux nouveaux Programmes

ET SUIVI

DE QUELQUES NOTIONS DE CHIMIE ORGANIQUE

TROISIÈME ÉDITION

PARIS

VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

M DCCC LXX

PRÉCIS

DE CHIMIE

NOTIONS PRÉLIMINAIRES

DÉFINITIONS. — ANALYSE. — SYNTHÈSE. — LOIS DES COMBINAISONS.
NOMENCLATURE. — CRISTALLISATION

—

DÉFINITIONS GÉNÉRALES

1. Objet de la chimie. — L'examen de quelques-uns des phénomènes par lesquels les propriétés des corps se manifestent permet d'établir une distinction simple entre la physique et la chimie. Deux exemples suffiront.

1er EXEMPLE : Quand on chauffe du soufre dans un vase ouvert à l'air libre, il s'enflamme et brûle en répandant une odeur vive et pénétrante : le soufre s'est combiné avec un des éléments de l'air, l'oxygène, et a donné un gaz nouveau, l'acide sulfureux. Ce gaz conserve, même quand il est revenu à la température ordinaire, son odeur suffocante et ses propriétés caractéristiques, qui ne rappellent en rien celles du soufre. L'altération produite est donc ici profonde, essentielle ; c'est le caractère des phénomènes chimiques. La *combustion* est en effet le type des phénomènes chimiques.

Ce même soufre, chauffé dans une cornue de verre, fond, et de solide devient liquide ; si on continue à chauffer, le liquide entre en ébullition et se réduit en vapeurs. Ces vapeurs, reçues dans un récipient froid, s'y condensent en un corps identique au soufre employé. Les propriétés du soufre ne sont donc pas modifiées d'une manière profonde dans ce passage à l'état liquide et à l'état de vapeur ; c'est ce qui caractérise les phénomènes physiques. La *fusion*, l'*ébullition* sont des phénomènes physiques.

2e EXEMPLE : Quand on abandonne le fer à l'air humide, ce métal se recouvre bientôt d'une couche ocreuse appelée *rouille*, qui ne présente plus aucune des propriétés caractéristiques du fer. Si l'action se prolonge assez

longtemps, tout le fer est attaqué, et le poids de la rouille formée est notablement supérieur au poids du fer. Le métal s'est combiné ici avec l'oxygène et la vapeur d'eau qui existent dans l'air, l'altération est profonde; nous avons donc là encore là un phénomène chimique.

Il en est tout autrement quand une tige de fer est soumise à l'action de la chaleur : elle s'allonge en même temps que sa température s'élève; mais dès qu'elle se refroidit, elle se raccourcit et reprend sa longueur première, en revenant à la température initiale. La modification n'est donc pas essentielle; il n'y a pas d'altération dans la constitution intime du fer; c'est que la dilatation est un phénomène physique.

Nous sommes ainsi amenés à conclure que tandis que la physique étudie les phénomènes qui peuvent produire des *modifications légères* dans les propriétés des corps, sans que leur constitution intime en soit altérée, la chimie s'occupe des phénomènes dans lesquels on voit les corps s'unir ou se séparer avec *modification essentielle* dans leurs propriétés; elle étudie surtout les conditions dans lesquelles ces phénomènes se présentent, et les lois auxquelles ils sont soumis.

2. Corps simples. Corps composés. — Il est un grand nombre de corps dont on peut retirer plusieurs substances différentes; tels sont l'*eau*, la *craie*, l'*oxyde de mercure*, etc. Il en est d'autres, au contraire, comme le *fer*, le *cuivre*, le *soufre*, dont on n'a pu jusqu'ici retirer qu'une seule espèce de matière. Les premiers sont appelés *corps composés*; ce sont de beaucoup les plus répandus dans la nature. Les seconds sont appelés *corps simples* ou *éléments*. C'est de l'union des corps simples que résultent les corps composés.

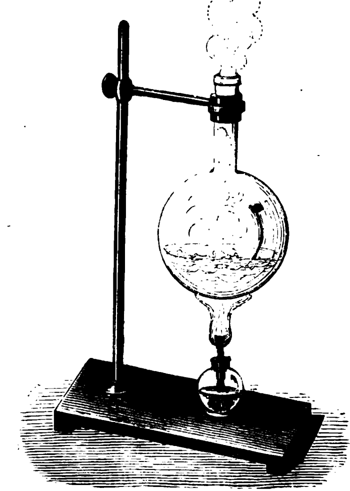


Fig. 1.— Combinaison du soufre et du cuivre.

3. Analyse. Synthèse. — Nous avons, pour déterminer la constitution des corps composés, deux procédés différents : l'*analyse* et la *synthèse*.

Faire l'*analyse* d'un corps, c'est le décomposer en ses éléments.

On en fait, au contraire, la *synthèse*, quand on le reconstitue à l'aide de ses éléments.

Pour avoir un exemple de synthèse, chauffons dans un ballon de verre

(*fig.* 1) deux parties de cuivre en limaille, avec une partie de fleur de soufre ; quand le soufre sera fondu, il s'unira au cuivre avec dégagement de chaleur et de lumière, et au lieu d'un mélange jaune-rougeâtre de soufre et de cuivre, nous trouverons un corps solide noir qui n'est autre que le *sulfure de cuivre* dont nous aurons ainsi fait la synthèse.

Nous ferons l'analyse d'un corps composé, l'oxyde de mercure, par exemple, en chauffant ce corps dans une petite cornue (*fig.* 2) ; du mercure viendra ruisseler en petites gouttelettes dans le col de la cornue, tan-

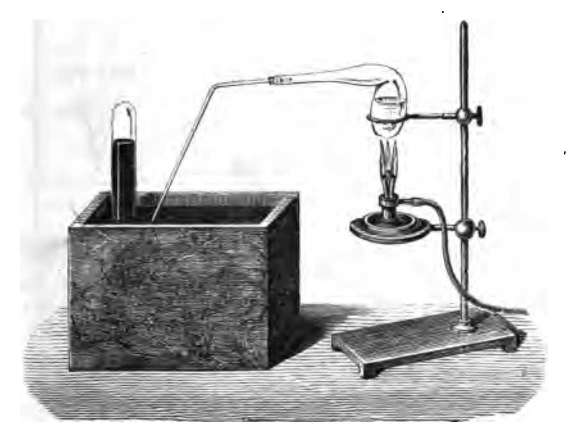


Fig. 2. — Décomposition de l'oxyde de mercure.

dis qu'il se dégagera un gaz, l'oxygène, reconnaissable à la propriété qu'il possède de rallumer une allumette présentant quelques points en ignition.

Si dans une substance on recherche seulement, comme nous venons de le réaliser, la nature des éléments, on fait une analyse *qualitative.*

On fait l'analyse *quantitative* d'un corps quand on recherche non plus seulement la nature, mais encore les proportions relatives des éléments ; c'est ce à quoi on arrive, par exemple, en décomposant l'eau par la pile.

L'appareil dont on se sert pour faire cette expérience se compose d'un vase en verre (*fig.* 3), dont le fond est traversé par deux lames de platine. Ce vase étant rempli d'eau acidulée, on recouvre avec de petites éprouvettes graduées et pleines de cette même eau, les deux lames de platine que l'on met en communication avec les pôles d'une pile. Dès que le courant passe, on voit des bulles de gaz se dégager autour des lames et s'élever dans les éprouvettes. On reconnaît bientôt que le gaz qui se dégage autour de la lame négative a *un volume double* de celui qui se produit autour de la lame positive ; ce dernier est de l'*oxygène ;* il rallume une allumette

qui présente quelques points en ignition ; l'autre est de l'*hydrogène*, qui brûle au contact de l'air et d'une bougie enflammée.

On est ainsi amené à conclure que l'eau est formée d'oxygène et d'hydrogène, unis dans la proportion de 1 volume du premier gaz pour 2 volumes du second.

4. Corps électro-positifs, corps électro-négatifs. — La pile qui nous a servi à décomposer l'eau peut être employée à l'analyse de presque tous les corps composés. L'un des éléments se rend au pôle positif, on lui donne le nom de corps *électro-négatif;* on appelle *électro-positif* celui qui se rend au pôle négatif.

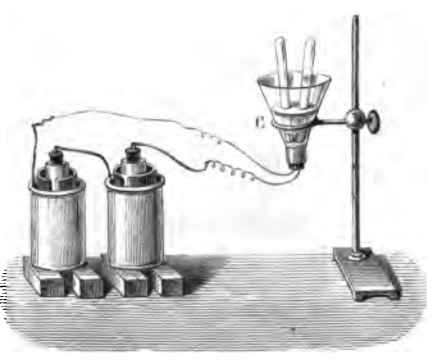


Fig. 3. — Analyse de l'eau par la pile.

Ces dénominations n'indiquent que des propriétés relatives ; ainsi, le soufre, électro-positif quand il se combine avec l'oxygène, est électro-négatif quand il s'unit au carbone, à l'hydrogène ou aux métaux.

Le plus électro-négatif de tous les corps est l'*oxygène;* viennent ensuite, d'après Berzelius, par ordre, le *chlore*, le *brome*, l'*iode*, le *soufre*, le *sélénium*, l'*azote*, le *phosphore*, le *carbone*, le *bore*, le *silicium*, et enfin toute la *nombreuse série des métaux*. Chacun des corps de cette liste est électro-négatif par rapport à ceux qui suivent, et électro-positif par rapport à ceux qui précèdent.

COMBINAISONS.

5. Combinaison. — On dit que deux corps se combinent quand ils s'unissent de manière à en former un troisième, qui par ses propriétés diffère des éléments qui ont servi à le former. Nous trouvons tous les caractères d'une combinaison dans la synthèse que nous venons de faire du sulfure de cuivre (**2**). Le soufre et le cuivre se sont combinés pour donner un nouveau corps qui ne présente ni les propriétés du soufre ni celles du cuivre employés.

Il est facile, d'après cela, d'établir une distinction entre un *mélange* et une combinaison. Dans un *mélange*, les propriétés des éléments se conservent ; dans une *combinaison*, elles sont remplacées par des propriétés

nouvelles. On peut, d'ailleurs, dans un mélange, reconnaître et séparer les éléments, soit à l'aide du microscope, soit par des dissolvants appropriés ; dans une combinaison, au contraire, on n'observe qu'un corps homogène dans toutes ses parties.

Ainsi, lorsque nous avons mis en contact de la fleur de soufre et de la limaille de cuivre, nous aurions pu, en les mêlant intimement, obtenir une poudre de couleur en apparence homogène; mais il eût toujours été possible de reconnaître au microscope les grains de soufre et les grains de cuivre. En jetant le mélange dans l'eau, on aurait vu le cuivre, plus dense, se déposer au fond du vase, tandis que le soufre serait resté en suspension; en renouvelant plusieurs fois cette eau, on aurait pu séparer tout le soufre. Il n'en est plus de même quand, après avoir chauffé le mélange, on a déterminé la production du sulfure de cuivre ; aucun dissolvant ne peut séparer le soufre du cuivre.

6. Phénomènes qui accompagnent les combinaisons. — La combinaison des corps détermine généralement un dégagement de chaleur et d'électricité. La chaleur se manifeste souvent avec accompagnement de lumière; c'est ce que nous observons journellement dans la combustion du bois, du charbon, du gaz de l'éclairage. — Quant à l'électricité, on démontre en physique que l'électricité des piles est due tout entière à des actions chimiques.

La chaleur dégagée au moment de la combinaison sert souvent de mesure à l'énergie avec laquelle s'effectue la combinaison des corps.

On constate, par l'expérience, que la chaleur dégagée dans la combinaison de deux corps est d'autant plus grande que ces corps ont des propriétés chimiques plus différentes, et que, par suite, ils sont plus éloignés l'un de l'autre dans la liste du § 4. Le soufre et le cuivre, qui ont des propriétés très-différentes se combinent avec chaleur et lumière. Le cuivre et l'argent, qui se ressemblent par leurs propriétés chimiques, s'unissent sans échauffement sensible.

Remarque. — Deux corps qui se combinent avec un grand dégagement de chaleur forment en général peu de composés; ainsi le chlore et l'hydrogène qui, en s'unissant, dégagent de la chaleur et de la lumière, ne forment qu'un seul composé l'acide chlorhydrique. Deux corps qui se combinent avec un dégagement de chaleur très-faible, et à plus forte raison deux corps qui ne se combinent que par des procédés détournés, forment en général un grand nombre de composés; c'est ainsi que le chlore et l'oxygène qui ne se combinent que par des voies détournées, forment cinq composés.

7. Affinité. — Cohésion. — On dit que deux corps ont beaucoup d'affinité lorsqu'ils se combinent avec un grand dégagement de chaleur, et qu'ils ont peu d'affinité lorsque ce dégagement de chaleur est faible.

On dit qu'un corps a une grande cohésion quand on éprouve de la

difficulté à séparer ses molécules. La cohésion est grande dans les solides, les métaux lui doivent leur dureté, leur ténacité; elle est très-faible dans les liquides, c'est à leur peu de cohésion que les liquides doivent leur fluidité; dans les gaz, la cohésion est nulle, leurs molécules tendent sans cesse à s'écarter les unes des autres.

On définit souvent la cohésion et l'affinité comme des forces d'une nature inconnue, mais qui jouent un rôle dans les phénomènes chimiques; la première s'opposant à la combinaison, tandis que la seconde tendrait à la déterminer; suivant que l'une ou l'autre l'emporterait, il y aurait ou il n'y aurait pas combinaison. La première serait une force qui tend à maintenir réunies les molécules similaires d'un corps; la seconde tendrait à réunir ou à maintenir réunies les molécules des corps différents. L'introduction de pareilles forces a l'inconvénient (H. Sainte-Claire-Deville, leçon faite à la Société chimique, le 22 février 1867) de faire croire que nous connaissons la cause réelle qui fait que certains corps s'unissent, tandis que d'autres ne s'unissent pas.

8. Causes qui facilitent ou retardent les combinaisons.

1° Contact. — La combinaison ne peut s'effectuer que lorsqu'il y a contact intime des corps différents que l'on met en présence; par suite on facilitera la combinaison en augmentant les points de contact des corps. C'est dans ce but qu'avant de faire réagir deux corps solides l'un sur l'autre, comme le sel ammoniac et la chaux, on a la précaution de les réduire en poudre très-fine. On favorise davantage la combinaison en amenant les corps à l'état liquide, soit par la dissolution, soit par la fusion; c'est ce qu'avaient parfaitement observé les alchimistes, ainsi que le constate leur axiome : *corpora non agunt nisi soluta.*

2° Dissolution. — Lorsqu'un corps solide se dissout dans un liquide, ses molécules se disséminent dans toute la masse de ce liquide, et peuvent plus facilement arriver en contact intime avec les molécules d'un autre corps; aussi seront-elles plus aptes à la combinaison. Il est beaucoup de combinaisons qu'on ne détermine qu'en dissolvant dans un liquide les corps que l'on veut unir.

3° Chaleur. — La chaleur qui écarte les molécules similaires les unes des autres, soit en dilatant les corps, soit en les faisant passer de l'état solide à l'état liquide et à l'état gazeux, favorise souvent les combinaisons. Son action ne se borne d'ailleurs pas à diminuer la cohésion, car elle détermine la combinaison de gaz où la cohésion est au moins nulle; c'est ainsi que l'oxygène et l'hydrogène mélangés se combinent au contact d'un corps incandescent. Mais si une chaleur modérée favorise la combinaison, une température très-élevée la détruit généralement. C'est ainsi que le mercure chauffé au contact de l'air se combine avec l'oxygène à 350°, pour former de l'oxyde de mercure, tandis que cet oxyde, chauffé au rouge sombre, se décompose et reproduit du mercure et de l'oxygène.

On a démontré en physique que la compression et le choc dégagent de la chaleur ; on ne doit donc pas être étonné de voir ces actions mécaniques produire des combinaisons (oxygène et hydrogène), ou des décompositions (iodure d'azote).

4° Lumière. — La lumière favorise quelquefois la combinaison : le chlore et l'hydrogène, qui n'ont pas d'action l'un sur l'autre dans l'obscurité, se combinent lentement à la lumière diffuse, et instantanément à la lumière solaire. Dans beaucoup de cas, au contraire, la lumière détermine des décompositions : le daguerréotype et la photographie sont fondés sur la propriété que possède la lumière de décomposer certains sels d'argent.

5° Électricité. — L'étincelle électrique peut déterminer la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, mais une longue série d'étincelles dédouble l'ammoniaque, et le courant de la pile est un des agents les plus puissants de décomposition.

6° Etat naissant. — Au moment où un corps sort d'une combinaison, il est plus apte à se combiner avec un autre corps. C'est ainsi que si l'on met de l'oxyde de mercure dans un flacon plein de chlore, une partie de ce gaz s'empare du mercure pour former du chlorure de mercure, tandis qu'une autre portion s'unit à l'oxygène naissant pour former de l'acide hypochloreux, qu'on tenterait vainement de produire en mettant en contact du chlore et de l'oxygène libres.

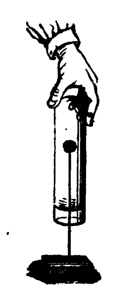


Fig. 4. Action de l'éponge de platine.

7° Action de présence. — Certains corps peuvent, par leur simple présence, déterminer des combinaisons ou des décompositions qui, sans cela, ne se seraient pas produites. Telle est l'*éponge* ou *mousse de platine*. Si l'on fait pénétrer cette éponge de platine, fixée à l'extrémité d'un fil métallique, dans une éprouvette contenant un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène (*fig.* 4), on voit l'éponge devenir incandescente, par suite de la chaleur dégagée par la condensation et la combinaison des gaz dans ses pores ; et bientôt les deux gaz se combinent avec détonation. L'action de la mousse de platine pourrait ici être attribuée à l'influence de la chaleur ; mais il est un certain nombre d'actions de présence qu'on n'a pu expliquer[1].

LOIS DES COMBINAISONS.

9. Loi des poids. — LE POIDS D'UN COMPOSÉ EST ÉGAL A LA SOMME DES POIDS DES COMPOSANTS. — L'évidence de cette loi n'est bien comprise que depuis que Lavoisier, en introduisant l'usage de la balance dans les laboratoires, a doté les chimistes d'une méthode vraiment scientifique, qui leur permet de suivre les corps dans les diverses modifications qu'ils éprouvent soit en s'unissant, soit en se séparant, et de vérifier ainsi ce principe fondamental de la chimie : « Rien ne se perd, rien ne se crée. »

10. Lois des proportions définies ou **loi de Proust.** — DEUX CORPS, POUR FORMER UN MÊME COMPOSÉ, SE COMBINENT TOUJOURS DANS DES PROPORTIONS INVARIABLES. — Ex. : Si, dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène (*fig* 5), on fait passer une étincelle électrique, les deux gaz se combinent dans le rapport de 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène. Y a-t-il un excès de l'un des deux gaz, cet excès reste ibre.



Fig. 5. — Combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène par l'étincelle électrique.

Nous arrivons au même résultat, si au lieu des volumes nous considérons les poids : nous verrons toujours 1 gramme d'hydrogène s'unir avec 8 grammes d'oxygène pour former l'eau ; 1 gramme d'hydrogène s'unir avec 35gr,5 de chlore pour former l'acide chlorhydrique.

On peut multiplier beaucoup les exemples; ainsi : 8 grammes d'oxygène s'unissent toujours avec 39 grammes de potassium pour former la potasse, avec 23 grammes de sodium pour former la soude, ou avec 33 grammes de zinc pour former l'oxyde de zinc.

[1] Quelques chimistes font encore ici intervenir une force inconnue qu'ils appellent *force catalytique*.

Équivalents. — Ces poids d'hydrogène, de potassium, de sodium ou de zinc, qui se combinent avec le même poids d'oxygène, sont ce qu'on appelle les *nombres proportionnels*, ou encore les *équivalents* de ces corps. Ils ne représentent pas des quantités absolues, mais simplement les poids relatifs des corps qui se combinent. L'un d'eux étant choisi conventionnellement, tous les autres sont déterminés; ce sont les poids des différents corps qui peuvent se combiner, par exemple, avec 1 gramme d'hydrogène ou avec 8 grammes d'oxygène.

11. Loi des proportions multiples ou loi de Dalton. — Deux corps peuvent, en se combinant en diverses proportions, former plusieurs corps différents. Dalton a montré (en 1807) que, dans ce cas, IL Y A TOUJOURS UN RAPPORT SIMPLE ENTRE LES DIFFÉRENTES QUANTITÉS DE L'UN DES CORPS, QUI SE COMBINENT AVEC UN MÊME POIDS DE L'AUTRE Si nous prenons pour exemple les composés de l'azote, nous voyons que

14	grammes d'azote	peuvent se combiner	avec 8 gr.	d'oxygène.
14	—	—	avec 16	—
14	—	—	avec 24	—
14	—	—	avec 32	—
14	—	—	avec 40	

Ainsi, les différents poids d'oxygène, qui se combinent avec un même poids d'azote, sont entre eux comme les nombres : 1, 2, 3, 4, 5.

En étudiant les combinaisons oxygénées du manganèse, on trouve cinq composés, qui, pour une même quantité 26 de manganèse, contiennent 8, 12, 16, 24, 28 d'oxygène ; poids qui sont entre eux comme 1, 3/2, 2, 3, 7/2.

Cette loi ne s'applique pas seulement aux combinaisons binaires, elle a été étendue aux sels par Wollaston. Ainsi la soude forme avec l'acide carbonique trois sels :

Le premier	contient	31	de soude pour	22	d'acide carbonique.
Le second	—	31	—	33	—
Le troisième	—	31	—	44	—

Ces quantités d'acide carbonique sont entre elles comme 1, 3/2, 2.

12. Loi de Gay-Lussac ou loi des volumes. — Quand on recherche les poids des corps qui se combinent, il est généralement impossible d'y constater un rapport simple, mais il n'en est plus de même si au lieu des poids on considère les volumes des corps amenés à l'état gazeux. Gay-Lussac a reconnu que LES VOLUMES DES GAZ QUI SE COMBINENT SONT TOUJOURS EN RAPPORT SIMPLE.

Ainsi, 2 vol. d'*hydrogène* se combinent toujours (*fig.* 5) avec 1 vol d'*oxygène* pour former 2 vol. de *vapeur d'eau ;*

2 vol. de *chlore* se combinent toujours avec 2 vol. d'*hydrogène* et forment 4 vol. d'acide *chlorhydrique ;*

2 vol. d'*azote* se combinent toujours avec 6 vol. d'*hydrogène* et forment 4 vol. de gaz *ammoniac.*

Dans ces exemples, les volumes des gaz qui se combinent sont donc dans le rapport de 2 à 1, ou de 2 à 2, ou de 2 à 6.

Gay-Lussac a de plus remarqué que *le volume du composé considéré à l'état gazeux est aussi en rapport simple avec les volumes des composants*. C'est ce que l'on voit facilement par les exemples que nous venons de citer.

Contraction. — On y peut constater encore les faits suivants:

Quand les gaz se combinent à volumes égaux, il n'y a pas de contraction, le volume du composé est égal à la somme des volumes des composants.

Exemple: 2 vol. de chlore et 2 vol. d'hydrogène donnent 4 vol. d'acide chlorhydrique.

Il y a toujours contraction quand les volumes qui se combinent sont inégaux. — Cette contraction est un tiers de la somme des volumes quand les deux gaz se combinent dans le rapport de 2 *vol. à* 1 *vol.*

Exemple : 2 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène donnent 2 vol. de vapeur d'eau.

La contraction s'élève à 1/2 *quand les deux gaz se combinent dans le rapport de* 3 *à* 1.

Exemple: 2 vol. d'azote et 6 vol. d'hydrogène donnent 4 vol. de gaz ammoniac.

Équivalents en volumes. — De même que la loi des proportions définies nous a conduits à la notion des *équivalents en poids*, de même celle de Gay-Lussac nous amène à considérer les *équivalents en volumes*, c'est-à-dire les volumes relatifs des gaz qui peuvent se combiner ou se remplacer. Ainsi l'équivalent en volume de l'hydrogène est 2, et celui de l'oxygène est 1, puisque c'est dans ce rapport de 2 à 1 que ces gaz se combinent pour former de l'eau.

La considération des équivalents en volume nous sera très-utile, parce qu'elle conduit toujours à des rapports simples.

NOMENCLATURE.

13. La nomenclature chimique est l'ensemble des règles adoptées pour nommer les corps. Les principes en ont été établis en 1787 par Guyton de Morveau, avec le concours de Lavoisier, Fourcroy et Berthollet.

14. Corps simples. — Les corps simples ont généralement conservé les noms par lesquels ils étaient primitivement désignés ; d'autres ont, au moment de leur découverte tiré leur nom de celui d'un de leurs composés plus anciennement connu : comme le *potassium*, extrait de la *potasse*. Pour certains corps, on a voulu indiquer dans leur nom une propriété regardée comme caractéristique : tels sont l'*oxygène*, l'*azote*, le

brome, etc. — Ces dénominations ont des inconvénients : ainsi, l'oxygène n'est pas le seul corps qui engendre les acides ; nous ne connaissons pas que l'azote qui soit irrespirable, ni que le brome qui ait une odeur désagréable. On évite toute difficulté en donnant aux corps nouveaux des noms brefs, faciles à distinguer de ceux des autres substances déjà connues.

15. Métalloïdes : Métaux. — Les corps simples, au nombre de 64, sont divisés en deux groupes : les *métalloïdes*, au nombre de 15, et les *métaux*, au nombre de 49.

Les *métaux* possèdent, quand ils sont en masse, un éclat caractéristique, appelé *éclat métallique ;* ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité ; ils forment avec l'oxygène au moins une base.

Les *métalloïdes* sont dénués de cet éclat ; ils conduisent mal la chaleur et l'électricité ; ils ne forment pas de base avec l'oxygène ; tous leurs composés oxygénés sont ou des acides ou des corps neutres.

Nous rapprochons dans les deux tableaux ci-joints les corps qui présentent des propriétés chimiques analogues.

MÉTALLOÏDES.

Oxygène. . . .	O	8	Azote.	Az	14
Soufre.	S	16	Phosphore. . .	Ph	31
Sélénium. . . .	Se	40	Arsenic. . . .	As	75
Tellure.	Te	64	—		
—			Carbone.	C	6
Fluor.	Fl	19	Bore.	Bo	11
Chlore.	Cl	35,5	Silicium. . . .	Si	21
Brome.	Br	80	—		
Iode.	Io	127	Hydrogène. . .	H	1

MÉTAUX.

Potassium. . .	K	39	Ytrium.	Yt	32
Sodium. . . .	Na	23	Thorium. . . .	Th	59,5
Lithium. . . .	Li	7	Cérium. . . .	Ce	47
Thallium. . . .	Ta	204	Lanthane. . .	La	48
Cæsium. . . .	Cs	133	Didyme.	Di	»
Rubidium. . .	Ru	85	Erbium. . . .	Er	»
Calcium. . . .	Ca	20	Terbium. . . .	Tb	»
Strontium. . .	St	44	Manganèse. . .	Mn	26
Barium. . . .	Ba	68	—		
—			Fer.	Fe	28
Magnésium. . .	Mg	12	Nickel.	Ni	29,5
Aluminium. . .	Al	14	Cobalt.	Co	29,5
Glucinium. . .	Gl	7	Chrome. . . .	Cr	26
Zirconium. .	Zi	33,5	Zinc.	Zn	33

Vanadium. . .	Va	68,5	Ilménium. . .	Il	»
Cadmium.. .	Cd	56	—		
Uranium. . .	Ur	60	Cuivre.	Cu	31,5
—			Plomb.	Pb	104
Tungstène. . .	Tu	92	Bismuth. . . .	Bi	106
Molybdène. . .	Mo	48	—		
Osmium. . . .	Os	99,5	Mercure. . . .	Hg	100
Tantale. . . .	Ta	91	Palladium. . .	Pa	53
Titane. . . .	Ti	25	Rhodium. . . .	Ro	52
Étain.	Sn	59	Ruthénium. . .	Ru	52
Antimoine. . .	Sb	120	Argent.. . . .	Ag	108
Niobium. . . .	Nb	»	Platine.. . . .	Pl	98,5
Pélopium. . . .	Pe	»	Iridium. . . .	Ir	98,5
			Or..	Au	98,2

16. Corps composés en général.—Au moment où furent établis les principes de la nomenclature des composés, on attribuait à l'oxygène une importance à part, que semblait justifier la récente explication des phénomènes de la combustion et de la respiration. C'est pour cette raison qu'on a adopté pour les composés oxygénés des règles différentes de celles qui s'appliquent aux autres corps.

17. Composés oxygénés : Acides, Oxydes basiques ou neutres, Sels.— Certains corps, comme le soufre ou le phosphore, forment en brûlant dans l'air (*fig.* 6), des composés qui ressemblent au vinaigre par leurs propriétés chimiques. Ceux de ces composés qui sont solubles dans l'eau, ont le même goût que le vinaigre, et comme lui rougissent la teinture bleue de tournesol ; on les nomme *acides*.

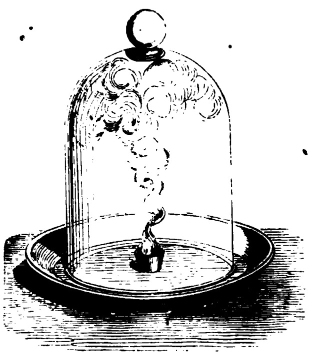


Fig. 6. — Production de l'acide phosphorique par la combustion du phosphore dans l'air.

On appelle *bases* ou *oxydes basiques*, des corps qui ressemblent à la potasse ; ils neutralisent les propriétés des acides, et quand ils sont solubles, ils ramènent au bleu la teinture rougie du tournesol. La chaux, employée dans les constructions, est un exemple d'une base énergique. — On nomme *oxydes neutres*, ou simplement *oxydes*, les composés binaires oxygénés qui ne présentent ni les propriétés des acides ni celles des bases.

Un *sel* est le produit que l'on obtient quand, dans la dissolution d'un acide, comme l'acide sulfurique, on verse peu à peu (*fig.* 7) une dissolution de potasse, jusqu'à ce que la liqueur n'agisse plus sur le papier rouge ni sur le papier bleu de tournesol; cette liqueur abandonne par évaporation une matière solide qui renferme à la fois l'acide sulfurique et la potasse, mais qui a cependant des propriétés très-différentes de celles de ces deux corps.

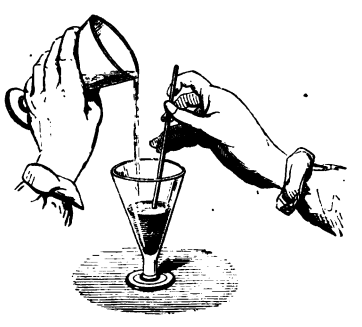


Fig. 7.
Combinaison d'une base et d'un acide.

18. Acides (*oxacides*). — Lorsqu'un corps simple ne forme avec l'oxygène qu'un seul composé acide, on désigne cet acide en prenant le nom du corps simple, suivi de la terminaison *ique:* exemple : l'*acide carbonique* résulte de la combinaison du carbone et de l'oxygène.

Si le même corps forme avec l'oxygène deux acides, on conservera la terminaison *ique* pour celui des deux qui contient le plus d'oxygène, tandis que l'autre prendra la terminaison *eux;*

Exemple : *Acide phosphorique*, *acide phosphoreux.*

Ces règles suffirent pendant quelques années, mais bientôt on reconnut que le même corps peut former avec l'oxygène plus de deux acides. Pour altérer le moins possible la nomenclature admise, lorsqu'on trouve un acide moins oxygéné que l'acide en *eux*, on indique sa place dans la série en faisant précéder le nom de l'acide en *eux* du préfixe *hypo :*

Exemple : *acide hyposulfureux*.

Si l'acide, tout en étant moins oxygéné que l'acide en *ique*, l'est plus que l'acide en *eux*, on indique cette composition en conservant la terminaison *ique*, et se servant encore du préfixe *hypo;*

Exemple : *acide hyposulfurique.*

Si enfin on trouve un acide plus oxygéné que l'acide en *ique*, le préfixe *hyper* suffit pour le classer;

Exemple : *acide hyperiodique.*

Le chlore nous fournit la série complète :

Acide *hypochloreux*,
— *chloreux*,
— *hypochlorique*,
— *chlorique*,
— *hyperchlorique*

19. Oxydes. — Quand un corps simple ne forme avec l'oxygène qu'un seul oxyde ; on le désigne en faisant suivre le mot *oxyde* du nom du corps simple :

Exemple : *Oxyde de carbone.*

Si le même corps forme avec l'oxygène plusieurs oxydes, celui qui, pour 1 équivalent de métal, contient 1 équivalent d'oxygène, s'appelle *protoxyde;* on appelle *sesquioxyde*, *bioxyde* ceux qui contiennent 3/2 ou 2 équivalents d'oxygène ;

Exemples : *Protoxyde de manganèse,*
Sesquioxyde —
Bioxyde —

Beaucoup d'oxydes ont conservé les noms sous lesquels on les connaissait autrefois, ex. : potasse, soude, chaux.

20. Sels. — Les sels résultant de la combinaison d'un acide et d'une base oxygénés rappellent dans leur nom chacun des corps binaires qui ont servi à les former. On modifie seulement la terminaison de l'acide.

Si l'acide est terminé en *ique*, le nom *générique* est terminé en *ate :* l'acide *chlorique* forme les *chlorates :*

Exemple : *Chlorate de potasse ;*

L'acide *hyposulfurique* forme les *hyposulfates :*

Exemple : *Hyposulfate de soude.*

Si l'acide est terminé en *eux*, le nom générique du sel est terminé en *te :* l'acide *chloreux* formera les *chlorites :*

Exemple : *Chlorite d'oxyde d'argent ;*

L'acide *hypochloreux* forme les *hypochlorites :*

Exemple : *Hypochlorite de chaux.*

Quelquefois un acide peut se combiner en plusieurs proportions avec une même base. Les sels qui en résultent peuvent pour 1 équivalent de base contenir 3/2, 2 ou 3 équivalents d'acide ; on emploie alors les préfixes *sesqui*, *bi*, *tri*, placés devant le nom générique du sel ;

Exemple : *Sesquicarbonate de soude,*
Bisulfate de potasse.

S'il y a pour 1 équivalent d'acide plus de 1 équivalent de base, 3/2, 2, 3 éq. par ex., on emploie les mots *sesquibasique*, *bibasique*, *tribasique*, etc. ;

Exemple : *Azotate bibasique de mercure,*
Acétate tribasique de plomb.

Deux sels du même genre, c'est-à-dire ayant le même acide avec des bases différentes, forment en se combinant ce qu'on appelle un *sel double ;*

Exemple : *Sulfate double d'alumine et de potasse* (*alun*).

21. Composés non oxygénés. — Pour nommer ces corps, on termine par *ure* le nom du corps *électro-négatif* * analogue à l'oxygène, et on met ensuite le nom du corps *électro-positif;* exemple :

Sulfure de carbone,
Chlorure de potassium.

Quand les deux corps se combinent en plusieurs proportions, si le corps contient plus d'un équivalent du corps électro-négatif, on emploie encore les préfixes *proto, sesqui, bi, tri,* etc. ;

Protosulfure de potassium,
Bisulfure —
Trisulfure —
Quadrisulfure —
Pentasulfure —

22. Exceptions, Hydracides. — Certaines combinaisons d'un métalloïde avec l'hydrogène jouissent de propriétés acides; on indique ce fait en terminant par *ique* un nom formé du nom du corps électro-négatif suivi de celui du corps électro-positif. Ainsi, les combinaisons du soufre ou du chlore avec l'hydrogène s'appellent :

Acide sulfhydrique (*sulf-hydr-ique*),
Acide chlorhydrique (*chlor-hydr-ique*).

On a l'habitude d'étendre cette règle à tous les composés binaires non oxygénés, qui jouissent de propriétés analogues à celles des acides oxygénés; ainsi la combinaison du soufre et du carbone qui joue le rôle d'acide dans certaines combinaisons, s'appelle :

Acide sulfocarbonique (*sulfo-carbon-ique*).

C'est revenir à la règle des acides oxygénés; où l'on sous-entend, en réalité, devant chaque nom le mot *oxy*.

Acide sulfurique est l'abrégé d'acide oxysulfurique
Acide carbonique est l'abrégé d'acide oxycarbonique.

23. Alliages. — Si les deux corps simples qui constituent le composé sont des métaux, le composé prend le nom d'*alliage :*

Alliage de *cuivre* et de *zinc* (*laiton*);
Alliage de *cuivre* et d'*étain* (*bronze*).

Si le mercure est l'un des deux métaux, l'alliage prend le nom d'*amalgame :* amalgame d'or.

24. Notation chimique. — 1° Pour représenter les corps *simples*, on emploie un symbole formé d'une ou de deux lettres. Ainsi :

* Dans les composés formés par un métalloïde et un métal, c'est toujours le métalloïde qui est électro-négatif.

O représente l'Oxygène.
S — le Soufre,
C — le Carbone,
Ca — le Calcium,
Cd — le Cadmium,
Co — le Cobalt.

La seconde lettre évite la confusion qui pourrait se produire entre les corps dont les noms commencent par la même lettre. Ces mêmes symboles représentent en même temps l'équivalent du corps. Ainsi O représente 8 grammes d'oxygène ; H, 1 gramme d'hydrogène ; S, 16 grammes de soufre ; C, 6 grammes de carbone, et ainsi de suite.

2° Les composés binaires sont représentés par la réunion des symboles de leurs éléments, en commençant par l'élément *électro-positif*.

L'eau est représentée par. . . . HO
Le sulfure de plomb par. . . . . PbS.

Ces nouveaux symboles indiquent en même temps la composition du corps; HO indique que l'eau est formée de 1 gramme d'hydrogène et de 8 grammes d'oxygène ; PbS représente 104 de plomb combinés avec 16 de soufre.

Si le composé contient plusieurs équivalents de l'un des corps, on place à la droite et en haut du symbole de ce dernier un chiffre qui indique ce nombre d'équivalents. Les composés de l'azote énumérés précédemment (**11**) ont pour symboles :

$$AzO ; AzO^2 ; AzO^3 ; AzO^4 ; AzO^5.$$

Le sesquioxyde de fer, contenant 2 équivalents de fer pour 3 d'oxygène, s'écrit Fe^2O^3.

3° Pour représenter un sel, on écrira d'abord le symbole de la base, c'est-à-dire de l'élément électro-positif, puis le symbole de l'acide ou élément électro-négatif, séparé du premier par une virgule : KO,SO^3 représente du sulfate de potasse, et indique que ce sel est formé de $39 + 8 = 47$ de potasse pour $16 + 24 = 40$ d'acide sulfurique.

4° Ces notations permettent de représenter d'une manière très-simple les réactions chimiques. Ainsi la formule

$$BaO^2 + SO^3 = O + BaO,SO^3$$

indique que si l'on fait réagir dans des conditions convenables de l'acide sulfurique sur du bioxyde de barium, de l'oxygène est mis en liberté, et il se forme du sulfate de baryte.

CRISTALLISATION.

25. On dit qu'un corps *cristallise* lorsque, en passant lentement de

l'état liquide ou de l'état gazeux à l'état solide, il prend des formes régulières et géométriques, qu'on appelle *cristaux*.

On peut provoquer la cristallisation d'un corps par *voie sèche* ou par *voie humide*.

26. Cristallisation par voie sèche. — La cristallisation par voie sèche est celle dans laquelle on n'emploie l'intermédiaire d'aucun liquide dissolvant. On la réalise :



Fig. 8.
Cristallisation du soufre par fusion.

1° En laissant refroidir un corps qui a été fondu sous l'influence de la chaleur seule (*fig.* 8). Si au moment où la solidification a commencé sur la surface et les parois, on *décante* la partie restée liquide, on obtient de beaux groupes de cristaux. Cette cristallisation par fusion réussit très-bien pour le *soufre* et pour le *bismuth*.



Fig. 9. — Sublimation de l'arsenic.

2° En vaporisant (*sublimant*) un corps dont les vapeurs, en se condensant (*fig.* 9), passent immédiatement à l'état solide. Cette cristallisation par sublimation réussit pour l'*iode*, l'*arsenic* et le *camphre*.

27. Voie humide. — La voie humide est celle où l'on fait dissoudre le corps à cristalliser dans un liquide qui l'abandonne ensuite par refroidissement ou évaporation. On la réalise :

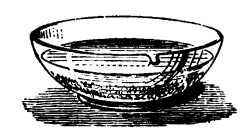


Fig. 10. — Cristallisation du nitre par refroidissement de la dissolution.

1° En saturant un liquide à chaud, et laissant refroidir. Ce procédé réussit très-bien pour les corps qui, comme le *nitre* et comme l'*alun* (*fig.* 10), sont beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid;

2° En dissolvant le corps dans un liquide qu'on laisse ensuite évaporer; c'est par ce procédé que, sur les bords de la mer, on obtient le sel ordinaire dans les marais salants. On l'applique plus particulièrement aux corps qui ne sont pas plus solubles à chaud qu'à froid.

28. Cristaux. Forme, structure. — Quel que soit le procédé de

cristallisation employé, on obtient toujours des solides terminés par des faces planes, qui, dans les cristaux isolés et complets, sont parallèles deux à deux. Les angles dièdres ou polyèdres sont toujours saillants. Si on observe des angles rentrants, ils résultent de l'agglomération de plusieurs cristaux. C'est ce que nous montre la figure 11, qui représente un groupe de cristaux d'alun.



Fig. 11. — Groupe de cristaux d'alun.

La forme géométrique n'est pas toujours apparente à l'extérieur, mais la structure cristalline se manifeste généralement dans la cassure. Cette cassure se fait alors suivant des faces planes appelées faces de *clivage*.

29. Systèmes cristallins. — On appelle *système cristallin* l'ensemble des formes qui peuvent se déduire d'un même type par des facettes additionnelles ou facettes de modification (*fig.* 12).

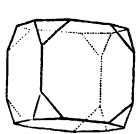


Fig. 12.
Cube modifié sur ses angles par des facettes.

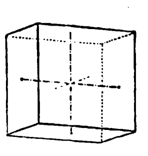


Fig. 13.
Cube (sel marin).

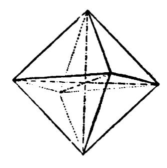


Fig. 14.
Octaèdre régulier (alun).

Il y a six *systèmes cristallins*.

Le *premier système* a pour type le *cube ;* ex. : *sel marin* (*fig.* 13), *alun* (*fig.* 14).

Le *Deuxième système* a pour type le *prisme droit à base carrée;* ex. : *oxyde d'étain naturel* (*fig.* 15).

Le *troisième système* a pour type le *prisme droit à base rectangle;* ex. : *soufre naturel* (*fig.* 16).

Le *quatrième système* est celui du *prisme oblique à base rectangle;* ex. : *soufre cristallisé par fusion* (*fig.* 17).

Le *cinquième système* est celui du *prisme oblique à base parallélogramme;* ex. : *sulfate de cuivre* (*fig.* 18).

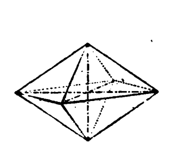


Fig. 15.
Octaèdre à base carrée
(oxyde d'étain).

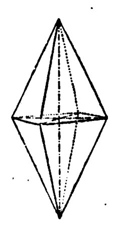


Fig. 16.
Otaèdre à base rectangle.
(soufre natif).

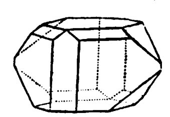


Fig. 17.
Prisme oblique à base
rectangle
(soufre par fusion).

Le *sixième système* est celui du *prisme hexagonal droit;* ex. : *quartz ou cristal de roche* (*fig.* 19), *spath d'Islande* (*fig.* 20).

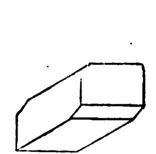


Fig. 18.
Prisme oblique à base
parallélogramme
(sulfate de cuivre).

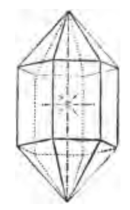


Fig. 19.
Prisme hexagonal
(cristal de roche).

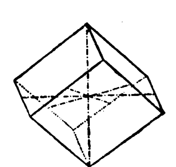


Fig. 20.
Rhomboèdre
(spath d'Islande).

Comme un cristal n'a pas d'ordinaire toutes ses faces également développées, ou même n'a qu'une partie de ses faces libres lorsqu'il est adhérent à des cristaux voisins, il faut, pour déterminer son système cristallin, avoir recours à un élément qui reste toujours constant : *l'inclinaison des faces les unes sur les autres*. C'est donc toujours à la mesure des *angles dièdres* d'un cristal qu'on devra avoir recours pour reconnaître le système auquel il appartient.

30. Dimorphisme. — On appelle *dimorphisme* la propriété que possèdent certains corps de pouvoir, lorsqu'on les place *dans des conditions différentes*, cristalliser dans deux systèmes distincts. Le soufre, dissous dans le sulfure de carbone, donne, par évaporation, *à froid*, des *octaèdres droits* à base rectangle (*fig.*16). Le soufre fondu dans un creuset cristallise

en se refroidissant *vers* 111°, en *prismes obliques* (*fig.* 17). Le carbonate de chaux cristallise dans le troisième système à *la température de* 100°; il cristallise *à froid* dans le sixième système.

31. Polymorphisme.— Quelques substances, en très-petit nombre, cristllisent dans plus de deux systèmes, on dit qu'elles sont *polymorphes*.

32. Isomorphisme. — Souvent des corps appartenant au même système cristallin et susceptibles de présenter dans leurs cristaux les mêmes modifications secondaires peuvent se trouver *réunies dans un même cristal en proportion quelconque.* Ces corps sont dit *isomorphes.*

Exemple : Si l'on porte un cristal d'alun ordinaire (*fig.* 14) dans une dissolution saturée d'alun de chrome, le cristal continue à s'accroître comme dans sa propre dissolution. L'alun ordinaire et l'alun de chrome sont donc des corps isomorphes.

Si, au lieu de mettre le cristal d'alun ordinaire dans une dissolution d'alun de chrome, on l'avait mis dans une dissolution de sel marin, le cristal aurait cessé de s'accroître, bien que, comme l'alun, le sel marin cristallise dans le système cubique; et le sel marin se serait déposé à la surface de l'alun en petits cristaux cubiques (*fig.*13) tout pareils à ceux qui se seraient déposés sur un corps étranger quelconque.

C'est que l'identité de forme cristalline ne suffit pas à elle seule pour que deux corps puissent exister simultanément dans un même cristal, c'est-à-dire pour déterminer leur isomorphisme; il faut encore, ainsi que l'a montré Mitscherlich, que ces deux substances aient des *constitutions chimiques semblables.*

Les carbonates de chaux, de magnésie, de fer et de manganèse qui sont isomorphes ont la même composition chimique; les phosphates et les arséniates sont dans le même cas.

MÉTALLOÏDES

CHAPITRE PREMIER

OXYGÈNE. — HYDROGÈNE. — EAU.

OXYGÈNE (O)

Équiv. en poids = 8 Équiv. en vol = 1^{vol}

33. Historique. — L'oxygène (ὀξύς acide, γεννάω j'engendre) a été découvert en 1774 par Priestley en Angleterre, et par Schéele en Suède. Deux ans après, Lavoisier fit connaître ses propriétés principales et le rôle essentiel qu'il joue dans la respiration et dans la combustion.

34. Propriétés physiques. — L'oxygène est un gaz incolore, inodore et sans saveur. Sa densité est 1,1056; 1 litre de ce gaz à 0° pèse donc $1^{gr},293 \times 1,1056 = 1^{gr},430$.

Il est peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout que 41 millièmes de son volume à 0°; il faut par suite 24 litres d'eau pour en dissoudre 1 litre.

On n'a pu le liquéfier ni par pression, ni par refroidissement, c'est ce qu'on appelle un gaz *permanent*.

35. Propriétés chimiques. — L'oxygène est éminemment propre à la combustion. Il se combine avec la plupart des corps, et souvent avec dégagement de chaleur et de lumière. Qu'on plonge dans une éprouvette pleine d'oxygène (*fig.* 21) une bougie imparfaitement éteinte, c'est-à-dire présentant quelques points en ignition, elle se rallume instantanément avec une petite explosion.

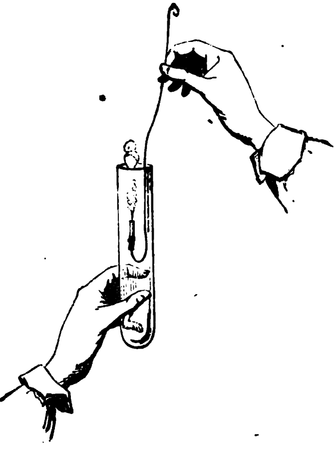


Fig. 21. — Oxygène.

Les propriétés comburantes de l'oxygène peuvent être mises en évidence par les expériences suivantes.

Combustions vives. — Si, dans un flacon à large goulot, plein d'oxy-

gène, on introduit un *charbon* ardent, contenu dans une coupelle de terre fixée à l'extrémité d'un fil de fer (*fig.* 22), on le voit brûler avec une vive lumière, puis s'éteindre peu à peu. Le gaz du flacon est devenu impropre à la combustion, il trouble l'eau de chaux, rougit faiblement la teinture de tournesol ; c'est de l'acide *carbonique* CO^2.

Le *soufre* enflammé, placé dans les mêmes conditions (*fig.* 22), brûle avec une flamme bleuâtre très-intense ; le produit de la combustion est un gaz d'une odeur suffocante, qui rougit fortement la teinture de tournesol ; on l'appelle l'acide *sulfureux* SO^2.

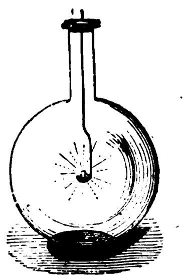


Fig. 22. — Combustion du charbon.



Fig. 23. — Combustion du phosphore.

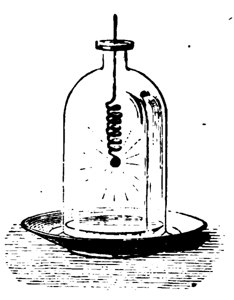


Fig. 24. — Combustion du fer.

Le *phosphore* allumé brûle dans l'oxygène avec une lumière éclatante qui éblouit les yeux (*fig.* 23) ; le produit est une poussière blanche, très-acide, très-soluble dans l'eau, et qu'on nomme l'acide phosphorique PhO^5.

Les *métalloïdes* ne sont pas les seuls corps susceptibles de brûler avec chaleur et lumière dans le gaz oxygène.

Un *fil de fer* ou un ressort de montre enroulé en spirale, et portant à son extrémité libre un petit morceau d'amadou enflammé, y brûle avec incandescence, en lançant de tous côtés de vives étincelles (*fig.* 24) ; le produit est de l'*oxyde* de fer, Fe^3O^4, qui, se détachant en gouttelettes, tombe au fond du flacon, et s'y incruste profondément.

Un fil de magnésium enroulé de même en spirale, et muni d'un morceau d'amadou allumé, brûle de même dans l'oxygène avec une flamme éblouissante. Le produit de la combustion est de la magnésie, MgO.

Combustions lentes. — A côté de ces combustions vives, nous trouvons l'oxydation lente du fer au contact de l'oxygène ou de l'air en présence de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique à la température ordinaire, réaction qui donne la rouille, Fe^2O^3, HO ; celle du phosphore, qui donne de l'acide phosphoreux, PhO^3 ; celle du cuivre, du plomb ou du mercure à une température plus ou moins élevée.

De ce qui précède, il résulte qu'une oxydation quelconque peut être

désignée par le mot de *combustion*. Cette extension d'un nom réservé d'abord aux oxydations dans lesquelles la température est portée jusqu'à l'incandescence, est parfaitement justifiée ; car on ne peut pas trouver un caractère suffisant pour séparer des phénomènes chimiques analogues, dans une élévation plus ou moins grande de température, qui dépend souvent de circonstances purement physiques. En effet, pour qu'il y ait incandescence, il ne suffit pas qu'il y ait une grande quantité de chaleur dégagée, il faut encore que cette chaleur se produise très-rapidement, et que de plus elle n'ait pas à échauffer une trop grande quantité de matière. Si la masse à échauffer augmente, si de plus la rapidité de la combustion diminue, l'élévation de température pourra être très-faible ou même nulle. C'est ainsi que le charbon qui présente un éclat éblouissant quand il brûle dans l'oxygène, est à peine rouge dans l'air où sa combustion est plus lente, et où la chaleur dégagée est en partie employée à échauffer l'azote mêlé à l'oxygène.

C'est à Lavoisier que l'on doit l'explication des phénomènes de la combustion ; c'est lui qui a établi ce fait capital, que l'oxygène est l'agent par excellence des combustions, et que lorsque ce gaz s'unit à un corps qui brûle, le poids du produit de la combustion est égal à la somme des poids du corps combustible et de l'oxygène.

36. Chaleur de combustion. — Un corps en se combinant avec l'oxygène pour former un composé défini, dégage toujours la même quantité de chaleur quelles que soient les circonstances dans lesquelles se fait la combustion. Tel est le premier résultat acquis à la science par les recherches de Lavoisier et d'un grand nombre de physiciens, qui ont cherché après lui à déterminer la chaleur de combustion des corps. Le tableau suivant, extrait des mémoires de MM. Fabre et Silberman, nous montre que les différents corps combustibles dégagent en brûlant, des quantités de chaleur extrêmement différentes :

1 gr. d'hydrogène dégage en se combinant avec l'oxygène environ	34500	calories
1 gr. de charbon de bois dégage en formant de l'acide carbonique	8000	id.
1 gr. de phosphore ordinaire dégage en formant de l'acide phosphorique.	6750	id.
1 gr. de soufre ordinaire dégage en formant de l'acide sulfureux	2260	id.
1 gr. d'oxyde de carbone dégage en passant à l'état d'acide carbonique.	2400	id.
1 gr. de protocarbure d'hydrogène dégage en brûlant.	130 0	id.
1 gr. de bicarbure d'hydrogène dégage en brûlant.	11860	id.
1 gr. d'alcool dégage en brûlant.	7160	id.

Des expériences analogues faites sur la houille, le coke, la tourbe et le bois ont montré que la houille dégage en brûlant une quantité de chaleur qui, suivant la proportion d'hydrogène qu'elle contient, peut varier de 7000 à 8500 calories. La chaleur fournie par le coke peut varier avec sa nature de 6500 à 7500 calories. Celle du bois sec varie de 2600 à 3000. La

tourbe enfin peut donner 5000 à 5400 calories. A égalité de chaleur dégagée, le combustible qui brûle le plus vite produit la température la plus élevée.

37. Respiration. — C'est encore Lavoisier qui a démontré (en 1777), que la respiration des animaux est un phénomène de combustion lente : le sang veineux abandonne dans les poumons de l'acide carbonique, et prend en échange de l'oxygène qui, circulant avec le sang jusque dans les vaisseaux capillaires des divers organes, y brûle l'excès de carbone qui doit être expulsé. Cette combustion lente est l'origine de la chaleur animale. Quand la respiration est très-active, la température du corps reste constante, et notablement supérieure en général à la température ambiante; c'est ce qu'on rencontre dans les animaux à sang chaud; quand la respiration est lente, la température suit les variations de la température des corps environnants, ainsi qu'on l'observe dans les animaux à sang froid.

38. État naturel. — L'oxygène est, de tous les corps, le plus répandu dans la nature. Il existe à l'état de mélange dans l'air, dont il forme le cinquième environ. A l'état de combinaison, c'est un des éléments de l'eau, d'un grand nombre de minéraux et de la plupart des substances végétales ou animales.

39. Préparation. — On pourrait songer à retirer l'oxygène de l'air, mais comme on ne connaît aucun corps qui puisse s'emparer uniquement de l'azote, avec lequel il est mélangé, il faudrait, pour extraire l'oxygène de l'air, le faire entrer d'abord en combinaison, avec la *baryte*, par exemple, portée au rouge sombre, comme l'a conseillé M. Boussingault, et réduire ensuite par une forte chaleur le *bioxyde de baryum* obtenu. Ce procédé est trop lent.

On préfère décomposer un des corps oxygénés, qu'on trouve dans la nature ou que l'industrie prépare.

40. Emploi du manganèse. — L'oxyde le plus commode à employer est le bioxyde de manganèse ou *manganèse naturel*. Pour en extraire l'oxygène, on opère de la manière suivante :

On en remplit aux deux tiers une cornue de grès, qu'on chauffe dans un fourneau à réverbère (*fig.* 25) ; le col de la cornue est fermé par un bouchon que traverse un tube recourbé, amenant le gaz sous une éprouvette placée sur la planchette d'une cuve à l'eau. — Il faut laisser perdre les premières bulles de gaz; elles sont formées de l'air qui était contenu dans la cornue et d'un peu d'*acide carbonique* provenant du *carbonate de chaux* qui existe toujours mélangé avec le manganèse naturel.

Dans cette préparation, le bioxyde *noir* de manganèse, décomposable au rouge vif, abandonne le tiers de son oxygène, et se change en un oxyde *brun* rougeâtre, indécomposable. La réaction peut s'exprimer par la formule :

$$3\,MnO^2 = 2\,O + Mn^3O^4.$$

L'oxyde brun, Mn^3O^4, est appelé oxyde salin, parce qu'il peut être regardé comme résultant de la combinaison du protoxyde basique avec le sesquioxyde jouant le rôle d'acide,

$$Mn^3O^4 = MnO, Mn^2O^3;.$$

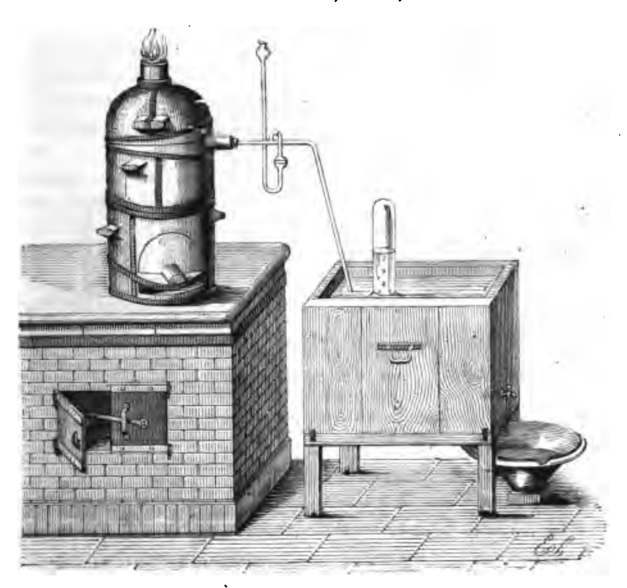


Fig. 25.
Préparation de l'oxygène par la calcination du bioxyde de manganèse.

Remarque. — On indique d'ordinaire un autre mode de préparation de l'oxygène, qui consiste à chauffer, dans un ballon de verre, le bioxyde de manganèse, avec de l'acide sulfurique concentré, mais ce procédé ne peut être employé parce que le bioxyde de manganèse *anhydre* est indécomposable par l'acide sulfurique; il n'y aura de décomposés que les hydrates d'oxyde de manganèse qui se trouvent en quantité variable dans le bioxyde de manganèse naturel.

41. Chlorate de potasse. — Si l'on veut préparer rapidement de l'oxygène pur, on doit employer le chlorate de potasse: 50 grammes de ce sel, chauffés à l'aide d'une lampe à alcool, dans une cornue de verre munie d'un tube à dégagement, peuvent fournir 20 litres d'oxygène (*fig.* 26).

On doit chauffer lentement d'abord pour éviter une décomposition trop

brusque; si la réaction se ralentit après un premier dégagement de gaz, c'est qu'une partie de l'oxygène s'est portée sur le chlorate non encore

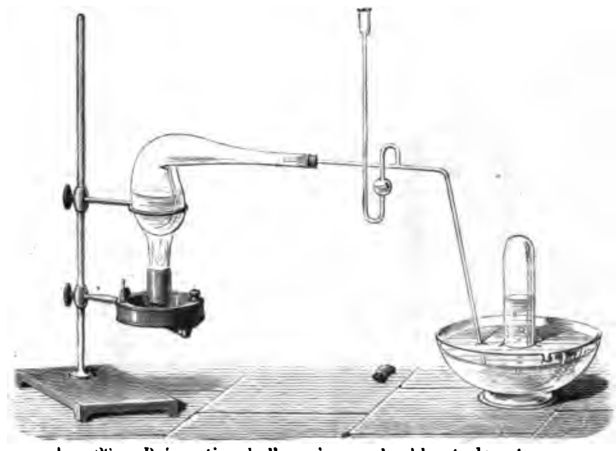


Fig. 26. — Préparation de l'oxygène par le chlorate de potasse.

altéré, et l'a transformé en perchlorate; il suffit d'élever davantage la température pour décomposer ce nouveau sel à son tour. La réaction définitive s'exprime par la formule

$$KO, ClO^5 = 6\,O + KCl.$$

La décomposition du chlorate se fait plus régulièrement, sans formation de perchlorate, si l'on ajoute au sel son poids de bioxyde de cuivre ou d'oxyde *brun* de manganèse. Il n'y a pas altération de l'oxyde dans cette circonstance ; c'est une simple action de présence. L'oxyde *brun* provenant de la calcination du bioxyde naturel doit être préféré à ce dernier qui introduirait dans l'oxygène un peu d'acide carbonique et d'azote.

42. Ozone. — On appelle ainsi l'oxygène odorant, qui jouit d'affinités chimiques encore plus fortes que l'oxygène ordinaire.

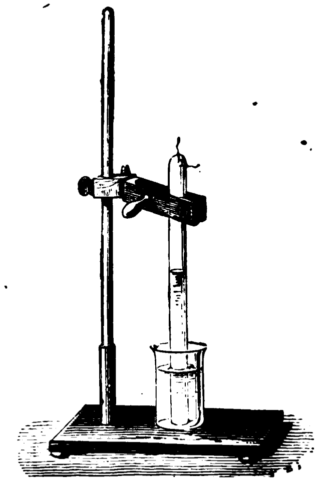


Fig. 27. — Production de l'ozone par une série d'étincelles électriques.

L'ozone humide oxyde à froid le mercure, l'argent, l'acide sulfureux, l'ammoniaque. Il perd ses propriétés quand on le chauffe à 240°, ou même à 100° en présence de la vapeur d'eau ; le charbon en poudre et le bioxyde de manganèse le ramènent par simple contact à l'état d'oxygène ordinaire.

L'ozone se produit dans la décomposition de l'eau acidulée par la pile (*fig.* 41), ou encore lorsqu'on fait passer une série d'étincelles dans l'oxygène ordinaire (*fig.* 27). Il se produit aussi dans la décomposition du bioxyde de baryum par l'acide sulfurique à froid (**24**, 4°). On en prépare des quantités notables en faisant passer de l'air humide sur du phosphore à froid.

Agissant sur un papier amidonné, imprégné d'iodure de potassium, l'ozone s'empare du potassium pour former de la potasse, et met ainsi en liberté l'iode, qui colore l'amidon en bleu. Cette réaction sert à reconnaître la présence de l'ozone. — Mis en présence d'une dissolution d'iodure de potassium, l'ozone est absorbé et change l'iodure en iodate ; cette propriété permet de déterminer la quantité d'ozone existant à l'état de mélange avec de l'oxygène ordinaire.

HYDROGÈNE (H).

Équiv. en poids = 1 Équiv. un vol. = 2^{vol}

Ses principales propriétés ne sont connues que depuis les recherches de Cavendish en 1777.

43. Propriétés physiques. — L'hydrogène est un gaz *permanent*, incolore, inodore, et sans saveur quand il est pur.

L'hydrogène est très-peu soluble dans l'eau : 1 litre de ce liquide n'en dissout que 17 centimètres cubes.

C'est le plus réfringent de tous les gaz. Il est le seul qui conduise bien la chaleur et l'électricité.

Sa densité est 0,0692 ; par suite, un litre d'hydrogène à 0° pèse $1^{gr},293 \times 0,0692 = 0^{gr},089$. — C'est le plus léger de tous les gaz ; il pèse 14 fois et demie moins que l'air. Cette propriété l'a fait employer quelque temps pour les aérostats ; mais on a été obligé de renoncer à cette application, parce que ce gaz tamise à travers toutes les membranes. On lui préfère aujourd'hui le gaz de l'éclairage, quoiqu'il soit un peu plus lourd.

Pour mettre en évidence l'extrême légèreté de l'hydrogène, on peut, après avoir rempli une vessie avec ce gaz, en gonfler des bulles de savon, qui s'élèvent dans l'atmosphère, où elles s'enflamment à l'approche d'une bougie. On peut aussi aboucher deux éprouvettes, l'une (*fig.* 28) inférieure remplie d'hydrogène, l'autre supérieure pleine d'air. En quelques instants

l'échange des gaz a lieu; une bougie brûle dans l'éprouvette inférieure, elle enflamme l'hydrogène dans l'éprouvette supérieure.

Pour montrer avec quelle facilité l'hydrogène traverse les enveloppes, prenons sur la cuve à eau une éprouvette de ce gaz, et fermons son orifice avec une feuille de papier ordinaire, placée transversalement; puis après avoir retourné l'éprouvette de manière à ce que l'orifice soit en haut; présentons une allumette enflammée au-dessus de la feuille de papier : l'hydrogène qui a traversé cette feuille, brûlera avec une flamme pâle. Cette propriété de l'hydrogène explique pourquoi les petits ballons gonflés par ce gaz se dégonflent si rapidement.

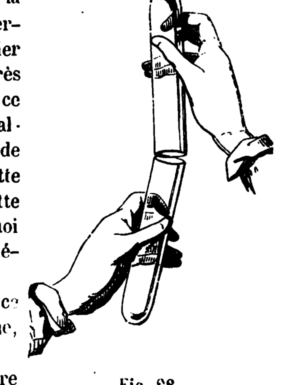


Fig. 28.

M. H. Sainte-Claire Deville met en évidence cette faculté endosmotique de l'hydrogène, par l'expérience suivante :

Après avoir introduit un tube de terre poreux (*fig* 29) dans l'axe d'un tube de verre plus large, on ferme les extrémités avec de bons bouchons, traversés par des tubes *a*, *b*, *c*, *d*. Si l'on fait alors passer un courant d'hydrogène dans le tube intérieur, et un courant d'acide carbonique dans l'espace

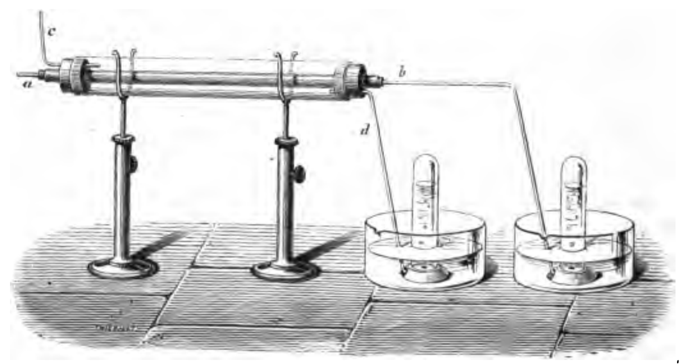


Fig. 29. — Endosmose de l'hydrogène.

annulaire, on constate que, du tube *d* par lequel on devait s'attendre à recueillir de l'acide carbonique pur, il se dégage de l'hydrogène, car le gaz s'enflamme au contact d'une bougie allumée; et que, par le tube *b*,

il sort de l'acide carbonique, car le gaz que l'on recueille à son extrémité trouble l'eau de chaux.

Si l'on remplace le tube de terre par un tube de platine ou de fer doux, et le tube de verre par un tube de porcelaine vernie, on peut, en chauffant au rouge vif le milieu de l'appareil, constater, comme l'ont fait MM. H. Sainte-Claire Deville et L. Troost, que l'hydrogène traverse les métaux chauffés au rouge, exactement comme il traverse la terre poreuse à la température ordinaire.

44. Propriétés chimiques. — L'hydrogène a une grande affinité pour l'oxygène, il brûle au contact de l'air et d'une bougie enflammée, en donnant naissance à de l'eau.

Gaz éminemment combustible, il ne peut entretenir la combustion. Ainsi, une bougie allumée qu'on plonge (*fig.* 30) dans une éprouvette pleine d'hydrogène et tenue verticalement l'orifice en bas, s'éteint après avoir mis le feu aux premières couches en contact avec l'air; si on la retire lentement, elle se rallume en sortant.

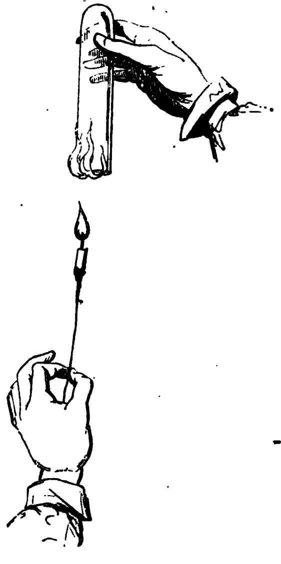


Fig. 30.

La combinaison de l'hydrogène se fait avec une forte détonation quand on approche une bougie du goulot d'un flacon dans lequel on a mélangé 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène. L'énorme dilatation qui résulte de la chaleur dégagée dans cette combinaison projette hors du flacon la plus grande partie de la vapeur d'eau formée; à cette dilatation succède un vide produit par la condensation de la vapeur, et l'air se précipite dans le flacon: les deux bruits qui résultent de ces mouvements brusques des gaz constituent la détonation. — Il faut avoir soin d'entourer le flacon d'un linge pour éviter les éclats de verre dans le cas où le flacon se briserait.

Au lieu de mêler 2 volumes d'hydrogène avec 1 volume d'oxygène, on aurait pu mêler 2 volumes d'hydrogène et 5 volumes d'air, car nous verrons que l'air contient $\frac{1}{5}$ de son volume d'oxygène. La détonation, dans ce cas, eût été moins forte, le mélange étant dilué dans 4 volumes d'azote.

La combustion aurait pu être déterminée par le passage d'une étincelle électrique, comme nous le verrons dans la synthèse de l'eau. Le mélange

d'hydrogène et d'air, ou d'oxygène, s'enflamme encore par le contact de l'éponge de platine. On emploie ce dernier moyen dans le *briquet à hydrogène* (*fig.* 31).



Fig. 31. — Briquet à hydrogène.

Pour démontrer que le produit de la combustion est de la vapeur d'eau, il suffit d'enflammer le gaz, préalablement desséché, à l'extrémité d'un tube effilé placé sous une cloche froide. On voit bientôt l'eau ruisseler sur les parois de cette cloche (*fig.* 32.)

L'affinité de l'hydrogène pour l'oxygène permet de l'utiliser pour la réduction des oxydes : Un courant rapide de ce gaz passant sur du sesquioxyde de fer légèrement chauffé (*fig.* 33), lui enlève son oxygène pour former de l'eau qui se dégage ; le résidu est le fer *pyrophorique* ainsi appelé parce qu'il s'enflamme spontanément au contact de l'air à la température ordinaire.

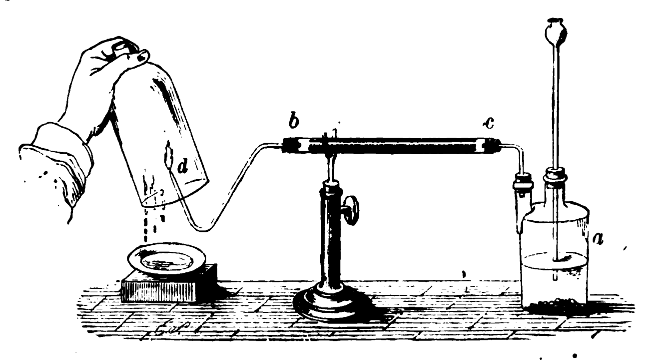


Fig. 32. — Production de la vapeur d'eau dans la combustion de l'hydrogène.

45. Harmonica chimique. — Quand on entoure la flamme d'un gros tube ouvert aux deux bouts (*fig.* 34), on entend un son continu dû à une série de petites explosions produites par des mélanges d'air avec de l'hydrogène entraîné, mélanges qui détonent dans la partie supérieure de la flamme. Cet appareil est appelé *harmonica chimique.*

46. Chaleur de combustion. — L'hydrogène pur brûle avec une flamme très-pâle, semblable en cela à toutes celles dans lesquelles il n'y

a pas de corps solide. Nous verrons en effet bientôt que la présence d'un

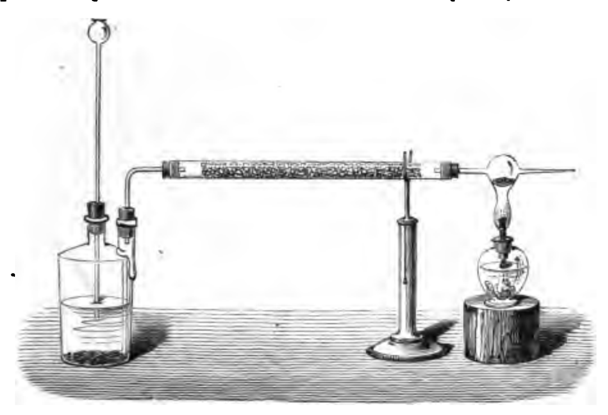


Fig. 33. — Réduction de l'oxyde de fer.

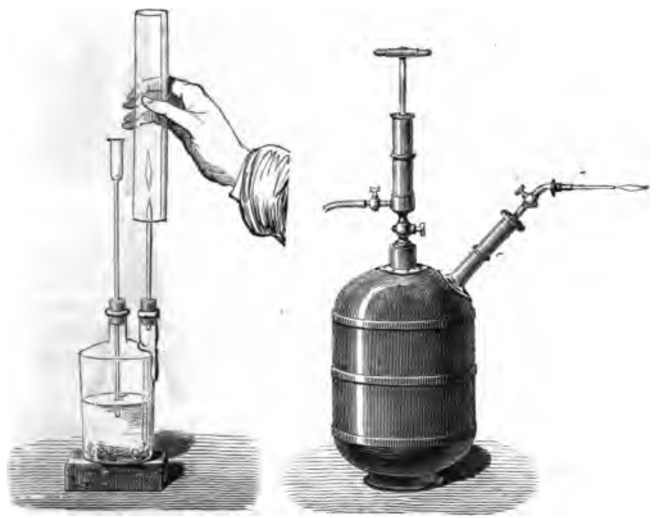


Fig. 34. Harmonica chimique.

Fig. 35. — Chalumeau à gaz oxygène et hydrogène réunis.

corps solide incandescent est la seule condition nécessaire pour qu'une flamme devienne brillante.

Cette flamme si peu éclairante est extrêmement chaude; l'hydrogène est, en effet, de tous les combustibles celui qui dégage le plus de chaleur. 1 kilogramme de ce gaz en brûlant dégage 34400 *calories*, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 0° à 1° 34400 kilogrammes d'eau.

47. Chalumeau.— On utilise cette chaleur dans le *chalumeau* à gaz oxygène et hydrogène. Quelquefois on réunit les deux gaz dans un récipient (*fig.* 34) sous une pression considérable; dans ce cas il suffit d'ouvrir un robinet, pour que le mélange s'échappe par un tube de petit diamètre dans lequel il est obligé de passer à travers les mailles d'un grand nombre de toiles métalliques. Ces toiles, par leur conductibilité, refroidiraient la flamme, si elle venait à rentrer dans le tube, et de cette façon empêcheraient l'explosion redoutable du mélange.

Il est plus prudent d'employer un chalumeau où les deux gaz sont comprimé dans des réservoirs distincts (*fig.* 36). L'oxygène et l'hydrogène ne se mélangent que dans un tube capillaire au voisinage du point où se fait la combustion. Un robinet disposé sur chacun des conduits permet de régler à volonté la sortie des gaz.

Pour fondre le platine avec cet appareil, on commence par mettre le métal dans une petite cavité creusée sur un morceau de chaux vive, puis on dirige sur lui le dard de manière à ce que l'ouverture du chalumeau n'en soit qu'à quelques millimètres. On pourra de la même façon fondre et volatiliser le cuivre, l'argent, l'or.

Cette haute température a été utilisée pour souder les feuilles de plomb par leur bord sans interposition d'un métal étranger; c'est la *soudure autogène* de Desbassyns de Richemond. On réunit de même les bords des tubes de platine avant de les étirer.

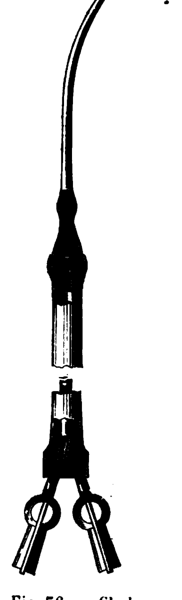


Fig. 36. — Chalumeau à gaz oxygène et hydrogène séparés.

Le dard du chalumeau dirigé sur un bâton de craie lui donne un éclat extraordinaire. Cette lumière, dite *lumière de Drummond*, peut être utilisée comme moyen d'éclairer les objets placés dans le microscope, qui prend alors le nom de *microscope à gaz*.

48. Préparation.—L'hydrogène s'extrait de l'eau, qui en contient 1/9 de son poids. On peut, nous l'avons déjà dit, décomposer l'eau, soit par la pile, soit à l'aide du platine en fusion ; mais ce ne sont là que des expériences de physique

Pour préparer l'hydrogène on se fonde sur la propriété qu'ont les métaux de décomposer l'eau pour s'emparer de son oxygène. Les métaux de la première section, ainsi que le magnésium et le manganèse, décomposent l'eau à froid ou à une température inférieure à 100°, mais ils sont ou excessivement rares ou très-coûteux ; ne pouvant les utiliser, on a recours au fer ou au zinc. La décomposition peut alors se faire à la température du rouge ou à froid, suivant que l'on fait agir le métal seul, ou le métal en présence d'un acide.

1° Par le fer au rouge. — Un tube de porcelaine ou de grès, contenant des faisceaux de fil de fer, est placé dans un fourneau à réverbère (*fig.* 37). A l'une des extrémités du tube aboutit le col d'une cornue de verre à

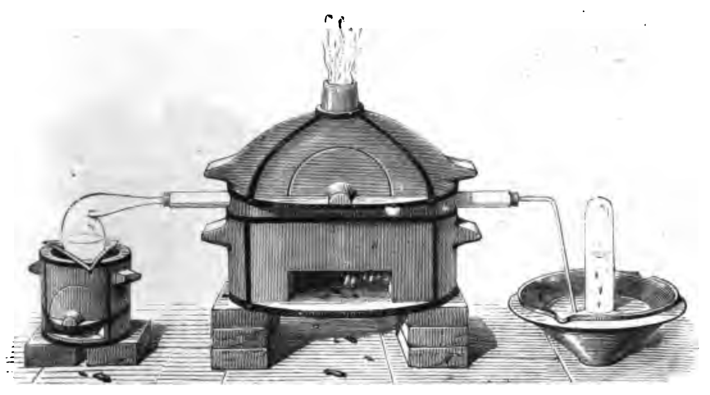


Fig. 37. — Décomposition de l'eau par le fer.

moitié pleine d'eau ; de l'autre extrémité sort un tube à dégagement qui permet de recueillir le gaz. On chauffe d'abord le tube au rouge, puis on porte l'eau de la cornue à l'ébullition. La vapeur d'eau en passant sur le fer se décompose en oxygène, qui se combine au fer, et en hydrogène, qui se dégage. La réaction peut s'exprimer par la formule suivante :

$$4HO + 3Fe = Fe^3O^4 + 4H$$

2° Par le zinc ou le fer a froid en présence d'un acide. — Au lieu d'opérer à la chaleur rouge, on peut décomposer l'eau par le fer à froid, à la condition de faire intervenir un acide capable de s'emparer de l'oxyde qui peut à se produire. Le fer est généralement remplacé dans ce cas par le zinc.

On introduit le métal dans un flacon à deux tubulures à moitié plein d'eau (*fig.* 38). L'une des tubulures porte un tube à dégagement qui se rend sur la cuve à eau, l'autre porte un tube droit à entonnoir et plon-

geant dans le liquide. Ce dernier tube sert à verser l'acide sulfurique au fur et à mesure que le dégagement se ralentit. Avec 100 grammes de zinc et 160 grammes d'acide sulfurique on obtient environ 30 litres de gaz.

$$Zn + SO^3,HO = ZnO,SO^3 + H.$$

Si on avait employé le fer, on aurait eu

$$Fe + SO^3,HO = FeO,SO^3 + H.$$

L'acide sulfurique peut être remplacé par l'acide chlorhydrique ; on a alors

$$Zn + HCl = H + ZnCl.$$

Le zinc pur n'attaque l'acide sulfurique que s'il se trouve en contact avec un métal moins oxydable que lui, comme le cuivre ou le plomb ; il se produit alors une véritable pile.

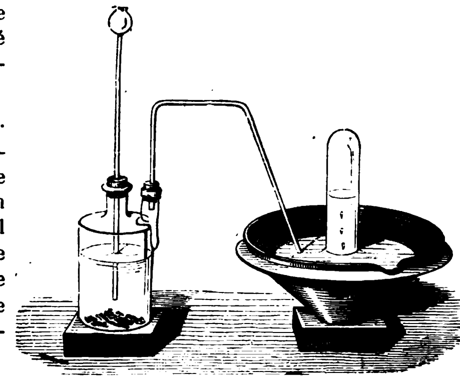


Fig. 38. — Préparation de l'hydrogène par le zinc.

49. Purification. — L'hydrogène résultant de ces réactions n'est jamais complétement pur. Il renferme toujours un carbure d'hydrogène d'une odeur désagréable. de l'acide sulf-

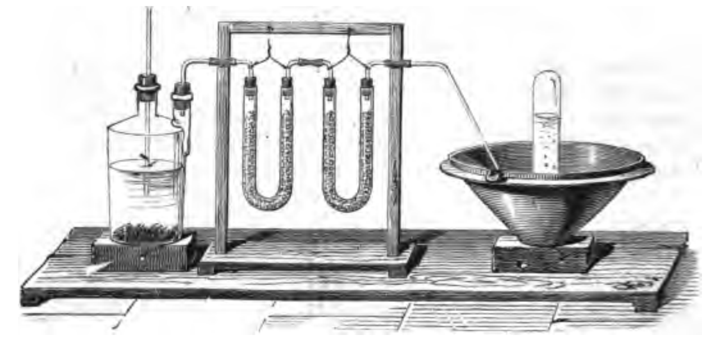


Fig. 39. — Préparation de l'hydrogène pur.

hydrique et de l'arséniure d'hydrogène. Ces impuretés proviennent de ce que le zinc contient un peu de carbone, de soufre et d'arsenic.

Pour purifier le gaz, il faut le faire passer à travers des tubes en U (*fig.* 39) contenant, le premier, de la potasse qui retiendra le carbure d'hydrogène et l'acide sulfhydrique, le deuxième, du bichlorure de mercure qui retiendra l'arséniure d'hydrogène.

EAU (HO)

Équiv. en poids = 9 Équiv. de la vapeur en vol. = 2[vol]

50. Propriétés physiques. — L'eau se présente sous trois états : elle existe à l'état de glace sur les montagnes élevées ; à l'état liquide dans les rivières, les lacs et la mer ; à l'état de vapeur dans l'atmosphère. Elle se solidifie à une température qui a été prise pour le zéro du thermomètre centigrade et cristallise alors en étoiles appartenant au système du prisme hexagonal (*fig.* 40).

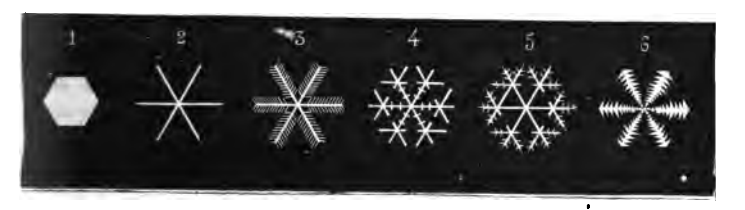


Fig. 40. — Neige.

Les flocons de neige nous présentent souvent cette forme.

Pendant sa solidification l'eau augmente de volume, aussi la glace est-elle plus légère que l'eau ; sa densité est 0,93.

Chauffée à partir de 0° l'eau se contracte jusqu'à 4° pour se dilater ensuite si sa température continue à s'élever. Sa densité à 4° a été prise pour unité. L'eau à 0° pèse 772 fois plus que l'air. L'eau entre en ébullition à 100° sous la pression de 0,760. La densité de sa vapeur est 0,623.

L'eau est incolore sous une petite épaisseur ; elle est d'un bleu indigo sous une grande épaisseur quand elle est pure, telle est l'eau qui sort des glaciers, celle du lac de Genève, par exemple ; enfin elle est plus ou moins verte quand elle contient des matières étrangères.

L'eau jouit de la propriété de dissoudre des gaz et des sels, nous en verrons bientôt l'application.

51. Propriétés chimiques. — L'eau est un oxyde qui peut jouer indifféremment le rôle de base vis-à-vis des acides forts, et d'acide vis-à-vis des bases énergiques. Cette combinaison de l'eau avec les acides ou avec les oxydes anhydres se fait souvent avec un grand dégagement de

chaleur; c'est ce qui s'observe quand on met en contact de l'eau et de l'acide phosphorique anhydre, ou de l'eau et de la chaux vive.

Action de la chaleur. L'eau se décompose à la température de fusion du platine : quand on coule lentement ce métal fondu dans un mortier en fonte contenant de l'eau, on a un dégagement de bulles formées d'un mélange détonant d'oxygène et d'hydrogène.

Le *courant de la pile* décompose également l'eau : l'hydrogène se porte au pôle négatif, l'oxygène au pôle positif.

Plusieurs *métalloïdes* la décomposent au rouge sombre, les uns pour s'emparer de son oxygène, comme le carbone, les autres pour s'emparer de son hydrogène comme le chlore.

$$C + HO = CO + H$$
$$Cl + HO = HCl + O$$

Parmi les *métaux*, ceux qu'on appelle nobles, tels que l'argent, l'or, le platine, sont les seuls qui ne la décomposent pas pour s'emparer de son oxygène; tous les autres, s'unissant à l'oxygène, mettent l'hydrogène de l'eau en liberté à une température plus ou moins élevée, ainsi que nous l'avons indiqué au § **48**.

52. Composition de l'eau. — L'eau est formée en poids de 8 grammes d'oxygène pour 1 gramme d'hydrogène. En volumes, elle est formée de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène condensés en 2 volumes de vapeur d'eau.

Cette composition peut être établie soit par l'analyse, soit par la synthèse.

53. Analyse par le fer.— La première analyse de l'eau a été faite par Lavoisier. Il faisait passer de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge. Le fer s'emparait de l'oxygène et l'hydrogène se dégageait. On notait le poids de l'eau décomposée; le poids de l'oxygène pouvait être fourni par l'augmentation du poids du fer l'hydrogène était recueilli directement.

54. Analyse par la pile. — Carlisle et Nicholson décomposèrent l'eau en 1800 par le courant voltaïque. On se sert, pour répéter l'expérience, de l'appareil que nous avons déjà

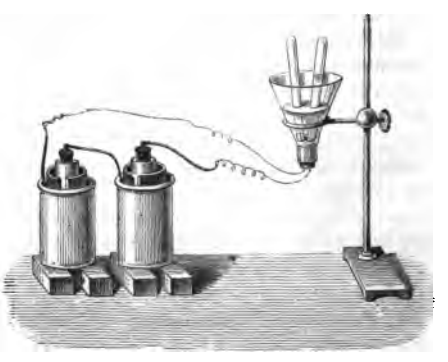


Fig. 41. — Analyse de l'eau par la pile.

décrit (§ 4) et qu'on appelle un *voltamètre*. Dès que le courant passe (*fig.* 41), on voit des bulles se produire autour des fils et se réunir sous les petites éprouvettes; on constate ainsi que le volume de l'hydrogène est double de celui de l'oxygène.

55. Synthèse en volumes. — 1° C'est encore Lavoisier qui a le premier fait la synthèse de l'eau. Aidé de Meusnier, il fit arriver un courant convenablement réglé de chacun des deux gaz oxygène et hydrogène dans un ballon (*fig.* 42) où la combinaison s'effectuait sous l'influence de l'étincelle électrique jaillissant entre deux boutons métalliques placés au centre du ballon et communiquant l'un avec une machine électrique et l'autre avec le so'.

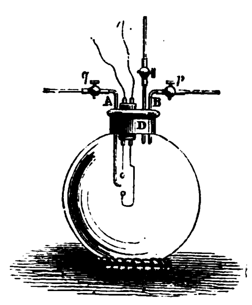


Fig. 42. — Synthèse de l'eau par Lavoisier et Meunier.



Fig. 43. — Synthèse de l'eau par l'eudiomètre.

2° Gay-Lussac et de Humboldt ont fait la synthèse de l'eau à l'aide de l'eudiomètre. Si, dans l'eudiomètre à mercure (*fig.* 43) on fait passer 100 volumes d'oxygène et 100 volumes d'hydrogène, on trouve qu'après la détonation déterminée par le passage de l'étincelle électrique, il ne reste que 50 volumes de gaz qui sont de l'oxygène, car ils peuvent être absorbés par le phosphore. Il a disparu 150 volumes de gaz contenant 100 volumes d'hydrogène et 50 volumes d'oxygène; ces gaz ont formé 100 volumes de vapeur d'eau qui se sont liquéfiés. L'eau est donc formée de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène condensés en 2 volumes.

56. Synthèse par les poids. — Au lieu de chercher les volumes d'oxygène et d'hydrogène qui se combinent pour former l'eau, on peut se

proposer de déterminer par l'expérience combien un poids donné d'eau renferme d'hydrogène et d'oxygène.

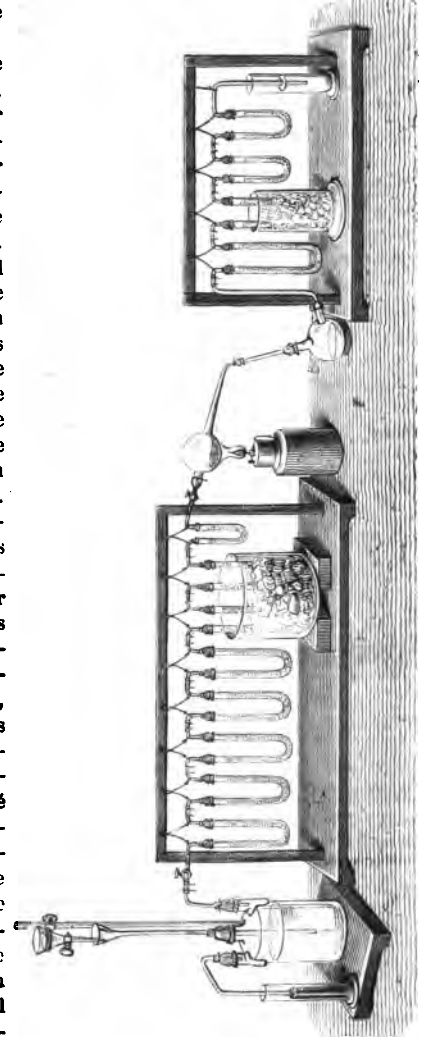


Fig. 44. — Synthèse de l'eau (Dumas).

Cette méthode, due à Berzelius et Dulong, consiste à faire passer un courant d'hydrogène sec et pur sur un poids connu d'oxyde de cuivre chauffé dans un tube deverre. L'oxyde se réduit, il se forme de l'eau que l'on recueille et qu'on pèse ; la perte de poids de l'oxyde donne le poids de l'oxygène ; le poids de l'hydrogène est égal à la différence entre le poids de l'eau et celui de l'oxygène. Ce procédé a été appliqué par M. Dumas avec toutes les précautions nécessaires pour assurer aux résultats une exactitude absolue. Dans ses expériences, l'hydrogène, bien débarrassé des carbure (*fig.* 44), sulfure et arséniure d'hydrogène, est desséché par de l'acide phosphorique anhydre refroidi. Un ballon de verre très-peu fusible contient l'oxyde de cuivre, et communique avec un second ballon refroidi dans lequel l'eau va se condenser. Des tubes en U, pleins d'acide phosphorique anhydre, arrêtent la va-

peur d'eau qui ne se serait pas condensée dans le ballon. Le poids de l'oxygène est fourni par la diminution de poids du ballon à oxyde de cuivre; l'augmentation de poids du second ballon et des tubes donne le poids de l'eau produite; la différence entre le poids de l'eau et celui de l'oxygène représente le poids de l'hydrogène. C'est ainsi que M. Dumas a trouvé que l'eau est formée de

Hydrogène. . .	11,11	100, ou	1	9.
Oxygène. . . .	88,89		8	

57. Composition de l'eau ordinaire. — Nous venons de faire connaître la composition de l'eau pure. Or, dans la nature, ce liquide ne se trouve jamais à l'état de pureté. L'eau de pluie elle-même contient en dissolution les gaz de l'atmosphère, et souvent, pendant les orages, de l'azotate d'ammoniaque. L'eau des sources, des rivières, des fleuves contient non-seulement des gaz, mais différents sels dont la nature dépend du terrain qu'elle a traversé.

58. Gaz dissous dans l'eau. — Pour recueillir les gaz qu'une eau tient en dissolution, on remplit de cette eau un ballon d'un litre fermé par un bouchon que traverse un tube également plein d'eau et aboutissant sous une éprouvette placée sur la cuve à mercure (*fig.* 45). En chauffant peu à peu jusqu'à l'ébullition, on voit apparaître les bulles de gaz qui vont se rendre sous l'éprouvette. Au bout d'un quart d'heure d'ébullition, l'expérience est terminée. — On absorbe l'acide carbonique par la potasse, et on analyse le résidu par l'eudiomètre. 1 litre d'eau ordinaire a donné à M. Peligot environ 54,1 centimètres cubes de gaz contenant :



Fig. 45. — Extraction des gaz de l'eau.

Acide carbonique.	22,6
Azote.	21,4
Oxygène.	10,1

Les volumes de l'oxygène et de l'azote sont donc à peu près entre eux comme 33 et 67 dans l'air dissous dans l'eau; ce rapport est bien dif-

férent de celui de ces gaz dans l'air atmosphérique : cela tient à la différence des coefficients de solubilité de ces deux gaz dans l'eau.

Presque tout l'acide carbonique obtenu existait en combinaison avec le carbonate de chaux à l'état de bicarbonate soluble. L'acide carbonique n'existe jamais qu'en petite quantité à l'état de simple dissolution. Ainsi l'eau de pluie ayant séjourné à l'air ne donne guère que 25 centimètres cubes de gaz contenant moins d'un centimètre cube d'acide carbonique.

L'air dissous dans l'eau sert à la respiration des poissons, des mollusques, des zoophytes et des plantes aquatiques.

59. Sels dissous dans l'eau.—Les matières solides que l'eau ordinaire tient en dissolution peuvent y exister, soit en vertu de leur solubilité propre, comme les sulfates de chaux et de magnésie, les chlorures de potassium et de sodium, les traces d'azotates; soit, grâce à la présence de l'acide carbonique, comme la silice et les carbonates de chaux et de magnésie.

L'eau soumise à une ébullition prolongée se trouble par suite du dépôt de ces derniers corps. — Pour recueillir les premières substances, il faut évaporer l'eau à siccité.

Le poids total varie de $0^{gr},1$ à $0^{gr},3$ par litre d'eau.

Quelques réactions très-simples permettent de constater la présence des principaux sels :

La présence du *bicarbonate de chaux* se reconnaît à l'aide de quelques gouttes d'une *teinture alcoolique* jaune de bois de campêche qui se colore alors en rouge violacé.

S'il y a des *sulfates*, on le reconnaît en versant quelques gouttes d'*azotate de baryte* qui donne un précipité blanc de sulfate de baryte.

S'il y a des *chlorures*, il suffit de verser dans l'eau quelques gouttes d'*azotate d'argent;* il se forme un précipité blanc, *caillebotté*, de chlorure d'argent.

La *chaux* peut être précipitée par l'*oxalate d'ammoniaque*, à l'état d'oxalate de chaux.

Dans le cas où il y a des *matières organiques*, l'eau portée à l'ébullition avec un peu de *chlorure d'or* prend une coloration brune.

L'eau distillée ne donne de précipité avec aucun de ces réactifs.

60. Eau séléniteuse, Eau potable. — On appelle *séléniteuse* une eau qui contient beaucoup de sulfate de chaux; telle est l'eau des puits de Paris. Cette eau forme avec le savon des grumeaux insolubles, ce qui la rend impropre au savonnage; elle produit avec la matière azotée des végétaux un corps dur qui nuit à la cuisson des légumes. On peut corriger cette eau à l'aide du carbonate de soude, qui précipite la chaux a l'état de carbonate de chaux; elle peut alors servir au savonnage.

Une eau est bonne comme *boisson* quand elle est bien aérée et qu'elle ne donne par l'évaporation qu'un résidu au plus égal à $0^{gr},3$ par litre; si la

proportion des matières solides devient plus considérable, l'eau est *lourde* et *indigeste.*

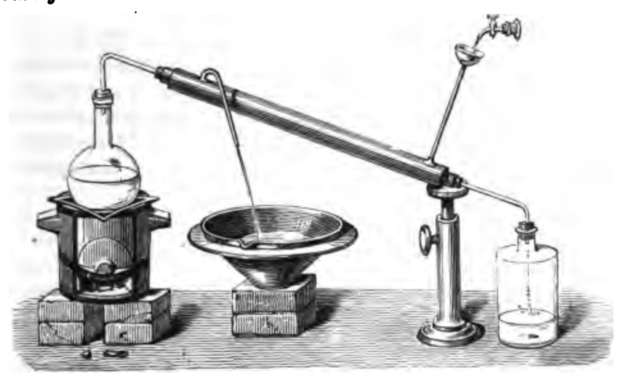


Fig. 46. — Distillation de l'eau.

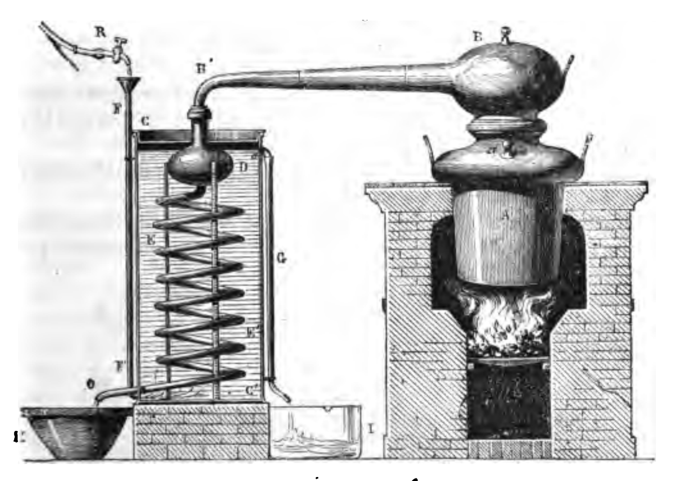


Fig. 47. — Alambic ordinaire.

On reconnaît facilement une eau *potable* à ce qu'elle ne se colore que faiblement en violet par la teinture de campêche, et ne forme pas de grumeaux avec le savon.

Les eaux qui contiennent beaucoup de matières organiques sont mauvaises. Elles se corrompent trop facilement.

61. Eau distillée. — Pour avoir de l'eau distillée, on peut se servir, soit d'une petite cornue communiquant avec un ballon refroidi (*fig.* 46), soit de l'alambic ordinaire décrit dans le cours de physique (*fig.* 47). On ne recueille pas les premières gouttes d'eau qui distillent, elles peuvent contenir les impuretés provenant des parois du réfrigérant. Il faut d'ailleurs s'arrêter quand les trois quarts de l'eau ont passé à la distillation ; afin d'éviter la projection de matières entraînées à l'état solide, et la production de l'acide chlorhydrique gazeux qui pourrait résulter de la décomposition des chlorures par la silice.

CHAPITRE II

AZOTE. — AIR.

AZOTE (Az)

Équiv. en poids = 14 Équiv. en vol, = 2^{vol}

L'azote a été découvert en 1772 par Rutherford.

62. Propriétés physiques. — L'azote est un gaz *permanent*, incolore, inodore et sans saveur. — Sa densité, par rapport à l'air, est 0,9713 ; par suite, un litre d'azote pèse $1^{gr},293 \times 0,9713 = 1^{gr},256$.

L'eau n'en dissout que $\frac{1}{40}$ de son volume ; un litre de ce liquide dissout donc 25 centimètres cubes d'azote.

63. Propriétés chimiques. — L'azote se distingue facilement des gaz oxygène et hydrogène que nous avons étudiés : il ne s'enflamme pas

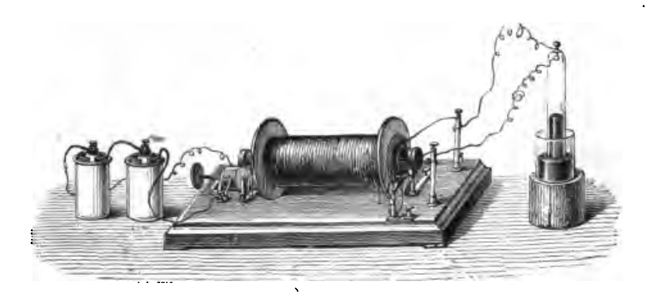


Fig. 48. — Combinaison de l'azote et de l'oxygène sous l'influence de l'étincelle électrique.

au contact de l'air, il n'est donc pas combustible ; il n'est pas davantage comburant, car il éteint les corps en combustion. Il partage cette dernière

propriété avec l'acide carbonique, mais il s'en distingue en ce qu'il ne trouble pas l'eau de chaux. — L'azote n'entretient pas la respiration.

Ce gaz ne se combine à la température ordinaire avec aucun corps, mais sous l'influence des étincelles électriques (*fig.* 48), en présence de corps capables d'absorber le produit de la combinaison, il s'unit soit avec l'oxygène, pour former de l'acide azotique, soit avec l'hydrogène pour former de l'ammoniaque. L'électricité atmosphérique détermine de même la formation de l'azotate d'ammoniaque, que contiennent souvent les pluies d'orage.

A une température élevée, il se combine avec le bore et avec plusieurs métaux.

64. État naturel. — Il existe à l'état de simple mélange dans l'air atmosphérique, dont il forme les $\frac{4}{5}$ en volume. On le trouve à l'état de combinaison dans un plus grand nombre de substances animales, végétales ou minérales.

65. Préparation. — On le retire ordinairement de l'air.

1° Par le phosphore. — On met un morceau de phosphore dans une petite coupelle de terre placée sur un large bouchon de liége flottant à la surface d'une cuve à eau (*fig.* 49). On enflamme le phosphore et on recouvre le tout d'une cloche. Le phosphore brûle aux dépens de l'oxygène de l'air en produisant des poussières blanches d'acide phosphorique anhydre, qui se dissolvent peu à peu dans l'eau. Au bout de quelques instants, le phosphore s'éteint, l'atmosphère s'éclaircit pendant que l'eau monte dans la cloche.



Fig. 49. — Préparation de l'azote par le phosphore.

Remarque. — Dans le premier moment, par suite de la dilatation qui résulte de la chaleur produite par la combustion, une partie du gaz sortirait de la cloche si on n'avait la précaution de l'enfoncer un peu dans l'eau.

L'azote ainsi préparé n'est pas complétement pur; il contient encore une petite quantité d'oxygène et de l'acide carbonique.

2° Par le cuivre. — On fait passer dans un tube de verre contenant du cuivre et chauffé au rouge, de l'air préalablement dépouillé de son acide carbonique (*fig.* 50) ; le cuivre s'empare de l'oxygène, et l'azote se dégage pur. — L'air contenu dans un flacon à deux tubulures en est chassé par de l'eau qui arrive par un tube droit à entonnoir. Il passe dans un tube à potasse qui retient l'acide carbonique, puis pénètre dans le tube rempli de cuivre.

3° Par l'azotite d'ammoniaque. — On chauffe dans une petite cornue de

verre de *l'azotite d'ammoniaque* (*fig.* 51). Grâce à la faible affinité de l'azote pour l'oxygène et pour l'hydrogène, ces deux derniers gaz se com-

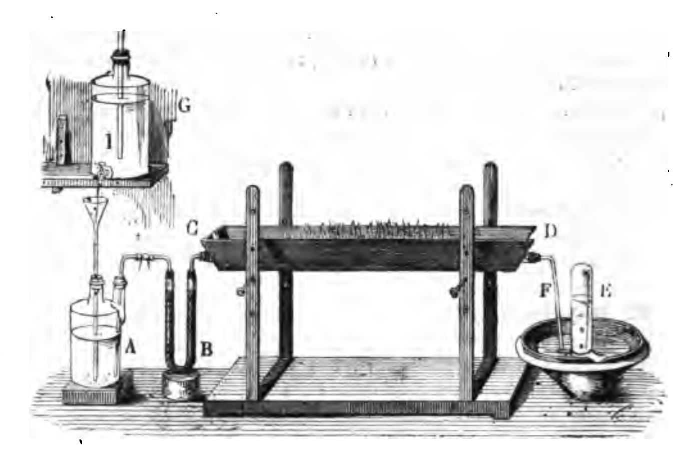


Fig. 50. — Préparation de l'azote par le cuivre.

binent pour former de l'eau, l'azote est mis en liberté ; la réaction est la suivante :

$$AzH^3HO, AzO^3 = 2Az + 4HO$$



Fig. 51. — Préparation de l'azote par l'azotite d'ammoniaque.

Nous verrons bientôt, en parlant de l'action du chlore sur l'ammoniaque, une autre réaction qui permet également d'obtenir de l'azote.

AIR.

66. Propriétés physiques. — L'air est incolore sous une petite épaisseur, et bleuâtre sous une épaisseur très-grande ; il est inodore et sans saveur.

Sa densité est $\frac{1}{773}$ de celle de l'eau. 1 litre d'air sec à 0° sous $0^{m},760$, pèse $1^{gr},293$. A la température $t°$ et sous la pression H, son poids est

$$1^{gr},293 \times \frac{1}{(1+0,00367\,t)} \times \frac{H}{760}.$$

67. Composition. — Lavoisier a le premier fait connaître la composition de l'air. Il chauffa du mercure dans un ballon de verre (*fig.* 52) dont le col, très-long et doublement recourbé, allait aboutir, en se relevant, jusque dans le haut d'une éprouvette graduée reposant sur une cuve à mercure, et au trois quarts remplie d'air.



Fig. 52. — Composition de l'air (expérience de Lavoisier).

Au bout de quelques heures, il vit apparaître de petites pellicules rouges à la surface du mercure ; en continuant à chauffer pendant douze jours, il reconnut que les pellicules, qui avaient été d'abord en augmentant, cessaient de s'accroître. — $\frac{1}{5}$ environ du volume primitif avait disparu. Le gaz restant était impropre à la combustion et à la respiration : c'était l'azote récemment découvert par Rutherford. Quant aux pellicules rouges, chauffées dans une petite cornue de verre (*fig.* 2), elles donnèrent du mercure et un gaz dans lequel il reconnut toutes les propriétés de l'oxygène. Ces deux gaz mélangés reproduisaient d'ailleurs de l'air ordinaire.

Avant cette expérience, on savait seulement que certains métaux, comme l'étain ou le mercure fortement chauffés au contact de l'air, augmentent de poids et se transforment en produits, qu'on désignait sous le nom de *chaux métallique*, mais on ne savait pas si l'air était absorbé en totalité ou en partie seulement.

A la même époque, Scheele enleva à l'air son oxygène, au moyen des sulfures alcalins et reconnut de même l'azote dans le résidu. Cette expérience est moins concluante que celle de Lavoisier, en ce qu'elle ne permet pas de régénérer l'oxygène.

Indépendamment de l'oxygène et de l'azote, il y a toujours dans l'air un peu d'acide carbonique et de vapeur d'eau. On constate l'existence de l'acide carbonique, en exposant à l'air dans un vase plat une dissolution limpide d'eau de chaux, qui bientôt se recouvre de pellicules blanches de carbonate de chaux.

La présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère peut être mise en évidence à l'aide d'un fragment de potasse caustique, qui se dissout peu à peu dans l'eau qu'il absorbe.

68. Analyse de l'air.— Les expériences de Lavoisier et de Scheele. tout en manifestant la composition de l'air ne peuvent pas donner les proportions des gaz qui y entrent : dans l'expérience de Lavoisier, une petite quantité d'oxygène reste libre ; dans celle de Scheele, un peu d'azote peut être absorbé.

Pour trouver la composition exacte de l'air, on emploie une des méthodes suivantes :

1° Par le phosphore a froid. — Dans une éprouvette graduée reposant sur l'eau et contenant 100 centimètres cubes d'air, on fait passer un long bâton de phosphore humide (*fig.* 53); il se forme de l'acide phosphoreux qui se dissout dans l'eau dont le bâton est imprégné.

Au bout de quelques heures le phosphore ne répand plus de fumée, il n'est plus lumineux dans l'obscurité; on le retire, et en mesurant le

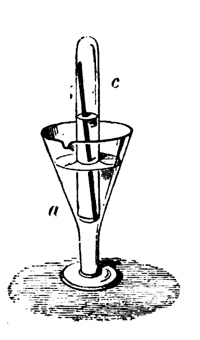


Fig. 53. — Analyse de l'air par le phosphore à froid.

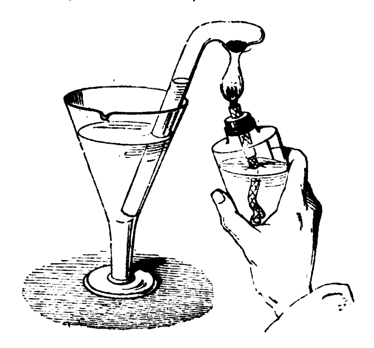


Fig. 54. — Analyse de l'air par le phosphore à chaud.

nouveau volume, ramené à la pression ordinaire, on constate qu'il est formé de 79 centimètres cubes d'azote; il a donc disparu 21 volumes

d'oxygène. On en conclut que 100 volumes d'air sont formés de 79 volumes d'azote et de 21 volumes d'oxygène.

2° **Par le phosphore a chaud.** — On fait passer un petit fragment de phosphore dans une cloche courbe contenant un volume déterminé d'air et reposant sur l'eau (*fig.* 54). En chauffant le phosphore à l'aide d'une lampe à alcool, on le voit fondre, puis se vaporiser ; une flamme pâle indiquant la combustion de la vapeur de phosphore avance progressivement ; quand elle est descendue jusqu'au niveau de l'eau, l'expérience est terminée.

On trouve comme dans l'expérience précédente un résidu de 79 pour 100 d'azote.

3° **Méthode eudiométrique.** — L'eudiomètre à eau (*fig.* 55) se compose d'un gros tube de cristal épais A, fixé à ses extrémités dans des montures de cuivre B, B, munies de robinets, et terminées par des entonnoirs. La monture supérieure est traversée par une tige en cuivre isolée *a* et arrivant dans le voisinage de la paroi métallique intérieure. Les deux montures sont réunies par une règle métallique divisée. Un long tube E partagé en 200 parties d'égale capacité peut se visser au centre de l'entonnoir supérieur. A l'appareil est joint une petite éprouvette fermée par un obturateur métallique et contenant un volume égal à 100 divisions du tube gradué.

Pour faire l'analyse de l'air à l'aide de l'eudiomètre, on y introduit d'abord à l'aide de l'éprouvette 100 volumes d'hydrogène. On fait passer ensuite l'étincelle électrique en approchant de la tige isolée *a* le plateau d'un électrophore.

On constate qu'il ne reste après l'explosion que 137 volumes de gaz ; 63 volumes ont donc disparu pour former de l'eau. Comme 2 volumes d'hydrogène exigent 1 volume d'oxygène, on doit conclure de cette expérience que $\frac{63}{3} = 21$ volumes d'oxygène se sont combinés avec 42 volumes d'hydrogène. Il y a donc dans 100 volumes d'air 21 volumes d'oxygène, et par suite 79 volumes d'azote.

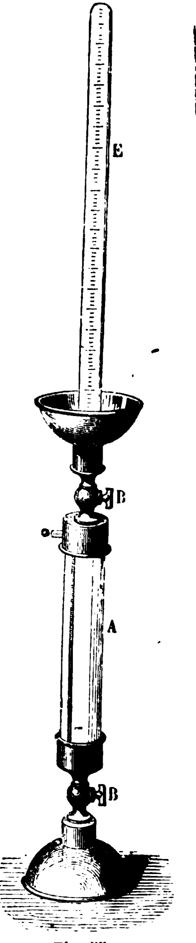


Fig. 55. Eudiomètre à eau.

L'eudiomètre à eau présente un inconvénient : au moment où la vapeur d'eau provenant de la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène produit un vide en se condensant, une partie de l'air

dissous dans l'eau se dégage et vient augmenter le volume du résidu. On évite cette cause d'erreur en employant l'eudiomètre à mercure de Bunsen (*fig.* 55 *bis*). Il se compose d'un tube de verre de 60 centimètres de long sur 2 centimètres de diamètre, et 2 à 3 millimètres d'épaisseur. Deux fils de platine traversent les parois supérieures du tube et y sont soudés; ils se terminent à l'extérieur par un œillet, et sont recourbés à l'inté-

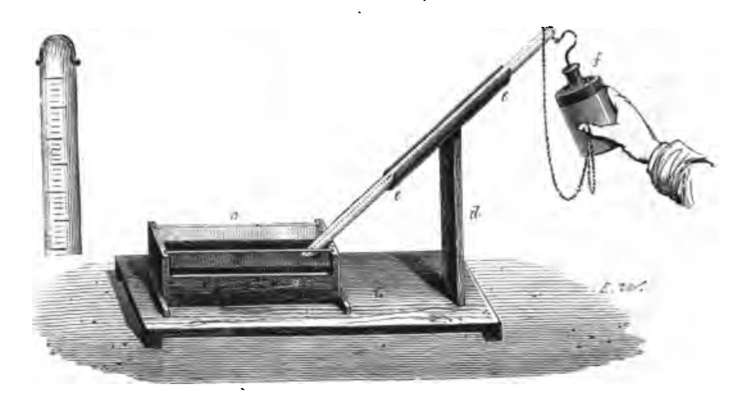


Fig. 55 *bis*. — Eudiomètre à mercure de Bunsen.

rieur de l'eudiomètre, de manière à s'appliquer exactement sur les parois du verre, en laissant entre leurs extrémités un intervalle de 1 à 2 millimètres, dans lequel jaillira l'étincelle. Cette disposition permet de nettoyer l'appareil et de le remplir de mercure, sans déranger les fils; le tube porte d'ailleurs une division en millimètres, et on connaît la capacité de chaque division.

4° Procédé de MM. Dumas et Boussingault. — Dans les analyses que nous venons d'indiquer, la composition de l'air se déduit de volumes de gaz assez petits.

MM. Dumas et Boussingault ont fixé d'une manière rigoureuse la composition de l'air en pesant l'oxygène et l'azote contenus dans un grand volume d'air. Leur appareil se compose d'un tube en verre vert B, B' (*fig.* 56) muni de deux robinets *r*, *r* qui permettent d'y faire le vide, et contenant de la tournure de cuivre que l'on a d'abord oxydé, puis réduit, pour lui donner une porosité qui rend plus facile l'absorption de l'oxygène. L'une des extrémités du tube communique avec un ballon A à robinet dans lequel on fait également le vide. L'autre extrémité communique avec des tubes en U contenant de la ponce imprégnée d'acide sulfurique destiné à dessécher

l'air. Un tube de Liebig C placé en avant contient de la potasse qui absorbe l'acide carbonique et permet de régler la marche de l'opération.

Après avoir fait le vide dans le ballon et dans le tube, on détermine séparément leur poids P et p, puis on chauffe le cuivre au rouge et on ouvre le premier robinet : l'air arrive et se dépouille de son oxygène; on ouvre alors successivement le second robinet du tube et celui du ballon en réglant les ouvertures de manière que l'expérience marche lentement.

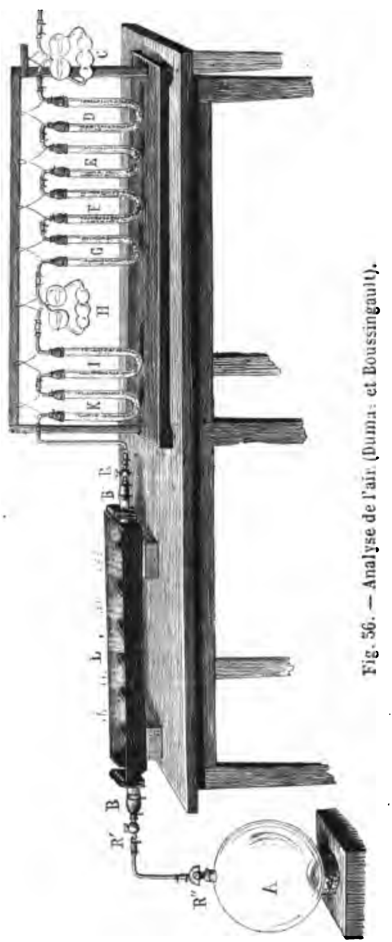


Fig. 56. — Analyse de l'air (Dumas et Boussingault).

On est averti que le ballon et le tube sont pleins d'azote quand l'air ne traverse plus le tube de Liebig C. On repèse alors le ballon et le tube; soient P′ et p' les nouveaux poids ; on fait le vide dans le tube pour en retirer l'azote, soit p'' le poids auquel il se réduit; le poids de l'azote qui se trouvait partie dans le ballon, partie dans le tube, est d'après cela $P' - P + p' - p''$. Celui de l'oxygène est $p'' - p$. On trouve ainsi que l'air est formé en poids de :

Oxygène, 23 } 100.
Azote, 77 }

ce qui correspond aux volumes :

Oxygène, 20,8 } 100.
Azote, 79,2 }

69. Constance de la composition de l'air. — L'air a la même composition en tous les points de la terre et à toutes les hauteurs. Cependant, près de la surface de la mer, la quantité d'oxygène est un peu moindre

à cause du grand nombre d'animaux qui, respirant l'air dissous dans l'eau de mer, forcent celle-ci à reprendre par sa surface l'oxygène qui disparaît.

70. Dosage de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau. — Pour doser l'acide carbonique et la vapeur d'eau contenus dans l'air, M. Boussingault se sert d'un aspirateur (*fig.* 57) de 50 litres environ de capacité plein d'eau qu'on peut faire écouler par un robinet inférieur

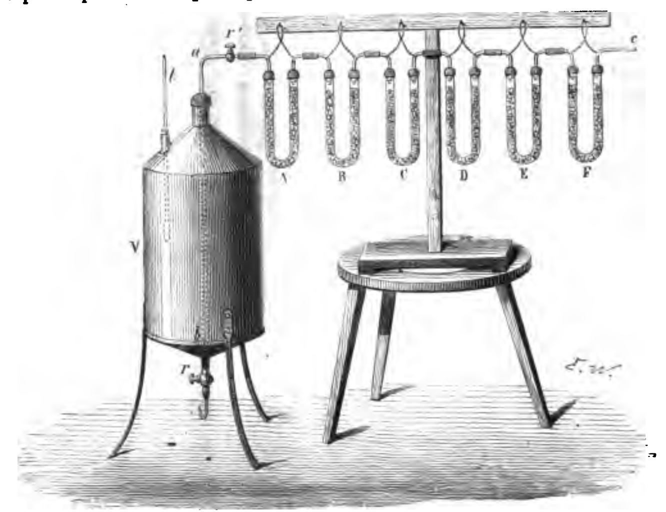


Fig. 57. — Dosage de l'acide carbonique de l'air (Boussingault).

muni d'un tube recourbé qui ne permet pas la rentrée de l'air. La partie supérieure présente deux tubulures : l'une est munie d'un thermomètre qui donne la température de l'eau ou du gaz ; l'autre communique avec une série de tubes en U terminée par un tube de Liebig.

Quand on laisse écouler l'eau de l'aspirateur, l'air se dépouille de son humidité dans le tube de Liebig et dans le premier tube en U, qui contiennent tous deux de l'acide sulfurique, puis il perd son acide carbonique dans les deux tubes en U à ponce imbibée de potasse. Un dernier tube à ponce sulfurique retient la vapeur d'eau qui aurait pu être enlevée à la dissolution alcaline.

Connaissant le volume de l'aspirateur, on détermine le poids P de l'air sec qui a passé et qui contenait des poids p et p' de vapeur d'eau et d'acide carbonique donnés par l'augmentation de poids des tubes en U. On constate de cette façon que la proportion de vapeur d'eau est très-variable,

mais que la quantité d'acide carbonique est toujours en poids de 4 à 6 dix-millièmes. — Il y a cependant un peu plus d'acide carbonique dans les grandes villes que dans la campagne.

On trouve encore dans l'air de petites quantités d'ammoniaque, d'acide sulfhydrique et d'un carbure d'hydrogène, indépendamment des corpuscules en nombre infini tenus en suspension.

Si l'acide carbonique provenant des combustions et de la respiration n'altère pas la composition de l'air, cela tient à l'action décomposante des parties vertes des végétaux qui, s'emparant du carbone, remettent l'oxygène en liberté.

71. L'air est un mélange. — L'air est un mélange et non une combinaison. C'est ce qui résulte des observations suivantes :

1° Les volumes d'oxygène et d'azote qui constituent l'air ne sont pas en rapport simple, comme cela a lieu dans toutes les combinaisons, suivant la loi de Gay-Lussac.

2° Il n'y a jamais dégagement de chaleur ni d'électricité quand on mélange l'azote et l'oxygène.

3° L'air mis en contact avec l'eau se dissout comme le ferait un simple mélange, chaque gaz selon son degré de solubilité. Ainsi nous avons vu (**58**) que l'air dissous dans l'eau contient 32 d'oxygène pour 68 d'azote. Si c'était une combinaison, la proportion y serait de 21 d'oxygène pour 79 d'azote, comme dans l'air atmosphérique.

CHAPITRE III

CARBONE. — ACIDE CARBONIQUE. — OXYDE DE CARBONE. — CARBURES D'HYDROGÈNE. GAZ DE L'ÉCLAIRAGE. — LAMPE DE SURETÉ.

CARBONE (C)

Équiv. en poids = 6 Équiv. en vol. = »

72. Propriétés. — Le carbone ou charbon pur, se présente à nous sous des aspects très-variés ; ainsi, le diamant, la plombagine et le noir de fumée ne sont que du carbone sous des formes différentes. Parmi les caractères qu'offre le carbone sous ses divers états, sa couleur, sa densité, sa conductibilité par la chaleur et l'électricité, etc., sont tellement dissemblables, qu'il nous faudra étudier séparément ses diverses variétés.

Nous pouvons cependant indiquer d'abord quelques propriétés essentielles qui caractérisent le carbone, et permettent de le reconnaître, quel que soit l'aspect sous lequel on le rencontre.

73. Propriétés physiques constantes. — Le carbone est un corps solide, infusible et fixe aux températures de nos fourneaux. Entre les pôles d'une pile de 500 éléments, Desprets a pu le ramollir et le volatiliser partiellement.

Il est insoluble dans tous les liquides, sauf dans la fonte de fer en fusion ; ce liquide, en se refroidissant, laisse déposer le carbone en paillettes d'un gris noirâtre.

74. Propriétés chimiques. Le carbone, sous quelque forme qu'on le trouve, se reconnaît à ce caractère chimique essentiel, que 6 grammes de ce corps peuvent en se combinant avec 16 grammes d'oxygène, donner 22 grammes d'acide carbonique, CO^2.

Ce produit ne se forme seul que lorsque le carbone brûle dans un excès d'oxygène ; lorsque le carbone, au contraire, est en excès, la combustion donne en outre de l'oxyde de carbone, CO.

Chauffé au milieu de la vapeur du soufre, le carbone donne du sulfure de carbone, CS^2, analogue à l'acide carbonique, et produit, comme on le voit, dans des circonstances tout à fait semblables.

L'azote libre ne se combine avec le carbone qu'en présence des alcalis. Un courant d'azote, passant sur des charbons imprégnés de potasse, donne du cyanogène C^2Az, qui reste uni au potassium : KC^2Az.

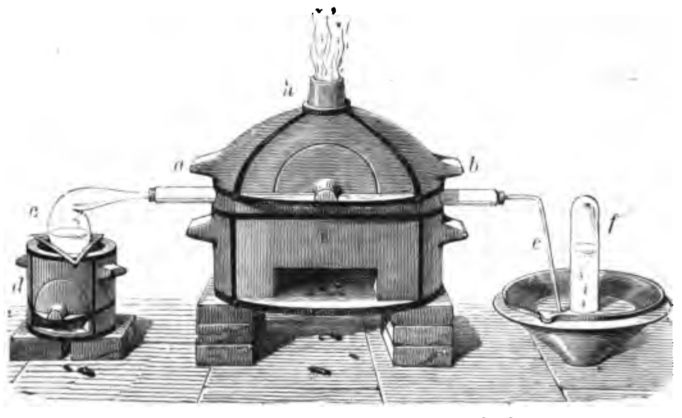


Fig. 58. — Décomposition de l'eau par le charbon.

75. Action sur les composés oxygénés. — L'affinité du charbon pour l'oxygène peut faire prévoir son action sur les composés oxygénés.

L'eau est décomposée au rouge par le charbon ; il suffit de faire passer

de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine (*fig.* 58) rempli de braise et chauffé au rouge. Il se produit alors de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone :

$$C + HO = CO + H.$$

Dans cette expérience, il se produit aussi un peu d'acide carbonique résultant de l'action des portions de charbon qui sont seulement au rouge sombre :

$$C + 2HO = CO^2 + 2H.$$

De sorte que les gaz mis en liberté sont de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

On peut encore faire l'expérience en introduisant à l'aide d'une pince (*fig.* 59) un charbon incandescent sous une cloche pleine d'eau.



Fig. 59. — Charbon éteint sous l'eau.

Cette décomposition de l'eau par le charbon porté au rouge, et la production de gaz combustibles, explique comment une petite quantité d'eau projetée sur un brasier ardent en augmente l'intensité au lieu de la diminuer. Les forgerons savent parfaitement qu'en aspergeant leur charbon ils activent la combustion.

La production de l'oxyde de carbone, gaz très-délétère, nous montre qu'il y a danger à essayer d'éteindre un foyer au moyen d'une quantité insuffisante d'eau dans une chambre où l'air ne se renouvelle pas assez rapidement.

Les oxydes métalliques sont aussi réduits par le charbon. Si l'oxyde est facilement réductible, il se forme de l'acide carbonique :

$$2CuO + C = CO^2 + 2Cu.$$

Quand la réduction ne se fait qu'au rouge vif, le carbone ne donne que de l'oxyde de carbone.

$$ZnO + C = CO + Zn.$$

76. Applications. — L'affinité du carbone pour l'oxygène en fait un

réducteur précieux pour l'industrie : c'est par lui que l'on réduit les composés oxygénés du phosphore et de l'arsenic pour obtenir ces deux corps simples ; c'est lui qui détermine la réduction des oxydes métalliques dans la métallurgie du potassium, du sodium, du fer, du zinc, etc.

77. Variétés de carbone. — Nous examinerons successivement ces diverses variétés en les réduisant en deux groupes, comprenant : le premier les charbons naturels · ***diamant***, ***graphite*** ou ***plombagine***, ***anthracite***, ***houille***, ***lignite*** ; le second, les charbons artificiels : ***coke***, ***charbon des cornues***, ***charbon de bois***, ***noir de fumée***, ***noir animal***.

CHARBONS NATURELS

DIAMANT.

78. Nature du diamant. — La nature du diamant est restée longtemps inconnue ; Lavoisier, en concentrant à l'aide d'une forte lentille les rayons solaires sur un diamant placé dans un ballon plein d'oxygène, reconnut que le diamant brûle en donnant de l'acide carbonique. Davy a montré que l'acide carbonique est le seul produit formé, et que, par suite, le diamant est du carbone pur.

79. Propriétés. — Le diamant est le plus dur des corps connus. Il raye tous les autres corps. On ne peut l'user que par sa propre poussière.

Il est généralement incolore, mais souvent aussi il est jaune ou rose, bleu ou vert ; enfin il est quelquefois noir et opaque. On le trouve toujours cristallisé, soit en ***octaèdres réguliers***, soit en cristaux à vingt-quatre ou quarante-huit faces, dérivés de ce même octaèdre (*fig.* 60).

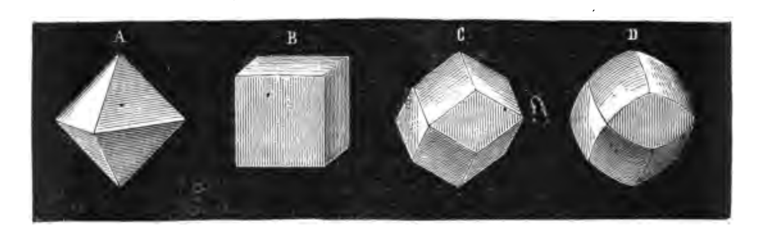


Fig. 60. — Diamants bruts.

Sa densité varie de 3,50 à 3,55. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Placé entre les pôles d'une pile très-forte, dans le vide ou dans un gaz inerte, le diamant se gonfle, noircit, et se change en plombagine friable

qui laisse une tache grise sur le papier. — La transformation inverse, tentée bien des fois, n'a jamais réussi d'une manière complète.

Le diamant est très-réfringent, c'est à son pouvoir dispersif que sont dus les jeux de lumière qui le font rechercher. On multiplie les *feux* du diamant en le taillant de manière à augmenter le nombre des facettes.

80. Taille du diamant.— Pour tailler le diamant, on commence par le dégrossir en utilisant sa propriété d'être *clivable*, suivant des directions parallèles aux faces de l'octaèdre. On achève ensuite la taille en usant le diamant sur des meules d'acier recouvertes de poussière de diamant humectée d'huile. Cette poussière est obtenue en écrasant des diamants noirs très-durs, et les éclats provenant du dégrossissement. La taille diminue souvent de moitié le poids du diamant.


Fig. 61. — Diamant taillé en rose.


Fig. 62. —Diamant taillé en brillants.

On taille les diamants peu épais en *rose*, et les diamants épais en *brillants*. Dans la rose (*fig.* 61), le dessous du diamant est plat ; la partie supérieure forme un dôme à vingt-quatre facettes. Dans le brillant (*fig.* 62), la *table*, ou face plane supérieure, est entourée de facettes obliques, et la *culasse*, ou partie inférieure comprenant les deux tiers du diamant, forme une pyramide dont les facettes correspondent à celles de la partie supérieure.

Le plus gros diamant connu est celui du rajah de Bornéo ; il pèse 300 *carats* ($300 \times 0^{gr},212$). Celui de l'empereur du Mogol pèse 279 carats ; celui de l'empereur de Russie 193 carats. Le *Régent*, de France, pèse 137 carats. C'est un des diamants les plus beaux, grâce à sa limpidité parfaite.

On trouve le diamant dans les sables d'alluvion, aux Indes, à l'île de Bornéo, au Brésil, en Sibérie et dans les monts Ourals. L'extraction du diamant en donne chaque année quelques kilogrammes, dont une très-petite portion est susceptible d'être utilisée dans la bijouterie.

81. Usages.— Indépendamment de son emploi en bijouterie, le diamant sert encore à faire des pivots pour l'horlogerie, des pointes d'outils pour couper le verre et pour graver les pierres dures. On emploie des diamants enchâssés à l'extrémité d'outils en acier pour travailler le porphyre sur le tour, et pour creuser des trous de mine dans les roches de granit.

82. Graphite ou Plombagine. — Il se présente sous forme de paillettes brillantes d'un gris d'acier, ou en masses feuilletées qu'on peut rayer avec l'ongle. Il laisse sur le papier une tache noire, parce que les lamelles qui le constituent se désagrègent et adhèrent au papier.

Sa densité est 2,2. Il conduit bien la chaleur et l'électricité.

Le graphite ne brûle dans l'oxygène qu'à une température élevée.

On le trouve dans les terrains primitifs en France, en Angleterre, en Espagne. Il contient toujours 1 à 2 pour 100 d'impuretés.

Il sert à la fabrication des crayons, et prend le nom de *mine de plomb*. On l'utilise encore en galvanoplastie pour *métalliser* les surfaces des moules mauvais conducteurs, c'est-à-dire pour rendre ces surfaces conductrices de l'électricité. — Mêlé avec l'eau, il sert à noircir les poêles, tuyaux, trappes de cheminée, etc.

La fonte saturée de charbon abandonne, en se solidifiant lentement, une certaine quantité de graphite à l'état de paillettes hexagonales. La fonte grise doit sa couleur à un très-grand nombre de petites parcelles de graphite disséminées dans le métal.

83. Anthracite. — L'anthracite, appelée aussi *charbon de pierre*, est compacte et dure ; elle ne brûle qu'à une température élevée, mais elle produit alors une très-grande quantité de chaleur, aussi est-ce un bon combustible, toutes les fois que le tirage est suffisant.

L'anthracite contient toujours un peu de silice, d'alumine et d'oxyde de fer ; les impuretés peuvent s'élever à 8 ou 10 pour 100.

On la trouve dans les terrains antérieurs au terrain carbonifère, aux États-Unis, en Angleterre, et en France sur les bords de la Loire.

84. Houille ou charbon de terre. — La houille est d'un noir brillant, elle se trouve dans le terrain supérieur au terrain carbonifère en Angleterre, en France, en Belgique, en Allemagne, etc.

Elle est moins pure que l'anthracite, et contient des bitumes, aussi brûle-t-elle avec une flamme plus ou moins fuligineuse. Les houilles *grasses* sont des houilles à longue flamme (Mons), les houilles *maigres* brûlent à courte flamme (Charleroi).

Des empreintes de feuilles, de tiges, de fruits, indiquent suffisamment que la houille résulte de l'altération lente des végétaux.

Calcinée en vase clos, la houille laisse dégager des gaz combustibles (gaz de l'éclairage) et des produits condensables : eau ammoniacale, huiles et goudron, qu'on utilise de mille manières (benzine, etc.).

85. Lignites. — Les lignites se trouvent à la base des terrains tertiaires. Ils conservent encore la forme et même la structure intime des végétaux qui les ont formés.

Leur couleur est généralement noire. Ils sont encore plus impurs que la houille.

La *tourbe*, d'origine encore plus récente que les lignites, et formée

presque exclusivement de végétaux qui croissent dans les marais, contient une très-grande quantité de matières étrangères.

CHARBONS ARTIFICIELS.

86. Coke et charbon des cornues. — La distillation de la houille dans les cornues à gaz de l'éclairage, donne un résidu poreux appelé *coke* (60 pour 100 environ), et un dépôt très-dense qui incruste les parois, et qu'on appelle *charbon des cornues.*

Le *coke* est gris noirâtre, souvent terne, quelquefois doué d'un éclat métallique. Il est poreux et plus ou moins caverneux, suivant que la distillation a été plus ou moins rapide. Il conserve la forme de la houille quand il provient de houilles maigres ; il est, au contraire, boursouflé quand il provient de houilles grasses.

Il brûle sans flamme et sans fumée, en produisant une chaleur intense.

Le *charbon des cornues* résulte de la décomposition des produits carbonés volatils, au contact des parois fortement chauffées ; il est extrêmement dur ; sa densité est presque égale à celle du diamant. — Il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité ; aussi l'emploie-t-on, comme conducteur dans les piles électriques. — On l'utilise encore pour faire des tubes, des creusets, des nacelles infusibles et inattaquables.

Quand on dispose d'un tirage convenable, on l'emploie avantageusement comme combustible parce qu'il ne laisse que très-peu de cendres, et par suite, n'attaque pas les creusets, que la houille ou le coke détériorent très-rapidement.

87. Charbon de bois. — Le charbon de bois est le résidu de la distillation du bois ou de sa combustion incomplète. Il est noir, fragile et poreux.

Préparé à basse température (400°), il conduit mal la chaleur et l'électricité, mais il s'enflamme très-facilement, surtout s'il provient de bois légers, tels que le fusain ; c'est ce charbon qu'on emploie pour la fabrication de la poudre.

Préparé à haute température (1200° à 1500°), il conduit bien la chaleur et l'électricité : la braise de boulanger est souvent employée pour mettre le conducteur des paratonnerres en communication avec le sol ; le charbon ainsi obtenu est moins facile à enflammer que le charbon préparé à basse température, parce que la chaleur que l'on accumule en un de ses points, se disperse par conductibilité dans toute la masse.

88. Absorption des gaz. — Le charbon de bois absorbe les gaz en grande quantité. Pour le démontrer, on éteint sous le mercure un morceau de charbon porté au rouge, afin que l'air ne puisse rentrer dans ses pores pendant le refroidissement, puis on l'introduit dans une éprouvette

pleine de gaz ammoniac ou d'acide chlorhydrique; on voit le gaz disparaître dans les pores du charbon.

1 volume de charbon absorbe :

90^{vol}	de gaz	ammoniac.
85	—	acide chlorhydrique.
65	—	acide sulfureux.
55	—	acide sulfhydrique.
40	—	protoxyde d'azote.
35	—	acide carbonique.
35	—	bicarbure d'hydrogène.
9,5	—	oxyde de carbone.
9,25	—	oxygène.
7,5	—	azote.
1,75	—	hydrogène.

On voit par ce tableau l'analogie qui existe entre l'absorption et le phénomène de la dissolution: les gaz les plus solubles sont les plus absorbables.

Cette absorption est d'autant plus grande que la température est plus basse. Elle devient nulle à 100°. — Le charbon abandonne tout son gaz dans le vide. — Les charbons lourds, à pores très-petits, comme le charbon de buis, sont ceux qui absorbent le mieux les gaz. — On utilise ces propriétés du charbon pour désinfecter les eaux qui sortent des amphithéâtres de dissection et pour conserver l'eau pure dans les fontaines.

89. Préparation du charbon de bois. — Le bois n'a pas une composition constante, cependant elle s'éloigne généralement peu de la suivante :

Charbon.	38,5
Eau combinée.	85,5
Eau libre.	25,0
Cendres.	1,0
	100,0

On prépare le charbon de bois par deux procédés: 1° par distillation dans des cornues ; 2° par le procédé des meules.

1° Procédé par distillation. — Le bois est chauffé dans des cornues cylindriques ; il se dégage des gaz : oxyde de carbone, acide carbonique, carbures d'hydrogène, en même temps que des produits liquides : vinaigre de bois, esprit de bois, goudron, etc. — On obtient de cette façon 27 pour 100 de charbon. — Le charbon ainsi préparé à une température peu élevée est surtout employé à la fabrication de la poudre ; il a l'avantage d'être homogène et très-combustible.

2° Carbonisation en meules. — Le procédé des meules se pratique sur place, au milieu des forêts où le bois a été coupé ; il est le plus expéditif

et le moins coûteux; aussi est-il le plus constamment employé, bien que tous les produits volatils soient perdus et que le rendement en charbon ne soit que de 17 à 18 pour 100.

Autour de quelques longues perches verticales (*fig.* 63) enfoncées en

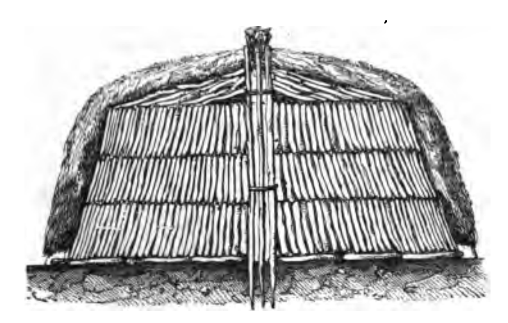


Fig. 63. — Constitution d'une meule.



Fig. 64. — Meule couverte.

terre et circonscrivant une cavité qui doit faire fonction de cheminée, on dispose verticalement des morceaux de bois de 1 mètre environ de hauteur, en les serrant le plus possible les uns contre les autres; on forme ainsi un premier lit, sur lequel on en superpose un second, puis un troisième, dont les diamètres vont en diminuant de manière à constituer une espèce de dôme ou de meule, sous laquelle on a ménagé plusieurs canaux horizontaux en communication avec la cheminée verticale. On

recouvre ensuite le tout de feuilles, de mousse, de gazon, et enfin d'une couche de terre qui ne laisse libre que la cheminée et les ouvertures des canaux inférieurs.

On remplit alors la cheminée avec du bois enflammé. La combustion se communique de proche en proche; la fumée est d'abord noire, elle devient de plus en plus transparente, puis d'un bleu clair. La carbonisation est alors achevée dans le voisinage de la cheminée; on la bouche et l'on ouvre des évents à 30 centimètres au-dessous. Dès que la fumée y devient transparente, on bouche ces évents à leur tour pour en ouvrir d'autres plus bas, et ainsi de suite jusqu'à la base des meules. La *fig.* 64 donne une idée de la marche de la carbonisation. On couvre ensuite avec de la terre toutes les ouvertures, et on laisse refroidir vingt-quatre heures. Au bout de ce temps on enlève la terre, et on sépare le charbon bien cuit des *fumerons*, qui se distinguent à leur couleur terne et à leur résistance à la rupture.

90. Noir de fumée. — Poussière noire, très-légère et très-fine, retenant un peu de matières huileuses qu'on peut détruire par une calcination.

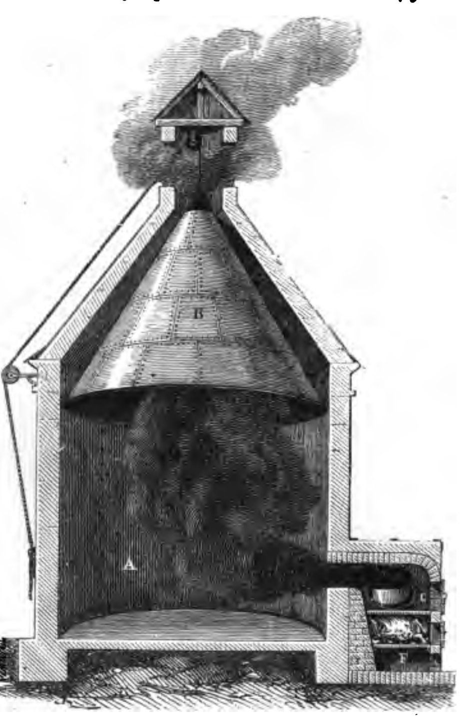


Fig. 65. — Préparation du noir de fumée.

Il se produit dans la combustion incomplète des résines. Pour le préparer, on fait brûler des résines, dont la flamme fuligineuse se rend dans des chambres (*fig.* 65) dont les parois sont recouvertes de toiles sur lesquelles le noir de fumée se dépose peu à peu. Un cône, en descendant le long de ces toiles, fait

tomber tout le noir, que l'on recueille. Quand on a plusieurs chambres successives, le noir le plus fin se dépose le plus loin.

On utilise le noir de fumée pour la peinture et pour l'encre d'imprimerie. Les parties les plus fines sont employées pour la fabrication de l'encre de Chine.

Ce charbon, bien calciné, donne du carbone pur. On obtient du carbone pur plus compacte et d'un emploi plus commode en calcinant du sucre dans un creuset.

91. Noir animal. — Il provient de la calcination des os en vase clos. C'est un corps noir, poreux, conservant la forme des os, mais ne contenant guère que 10 à 12 pour 100 de charbon ; le reste est formé du phosphate et du carbonate de chaux qui forment la base des tissus osseux.

Réduit en petits grains, il absorbe très-rapidement les matières colorantes. Agité avec de la teinture de tournesol ou avec du vin il donne un liquide qui passe incolore à travers un filtre.

Cette propriété est utilisée dans l'industrie pour décolorer le jus de betterave ou le sirop brut des cannes à sucre; ces liquides ne laissent déposer le sucre qu'à la condition d'avoir été dépouillés de la matière colorante.

ACIDE CARBONIQUE (CO^2)

Equiv. en poids = 22 Equiv. en vol. = 2^{vol}

Ce corps, appelé longtemps *air fixe*, *air crayeux*, a été découvert, en 1648, par Van Helmont. Black et Priestley en firent connaître les différentes propriétés. Sa nature n'a été indiquée qu'en 1776, par Lavoisier.

Sa composition exacte en centièmes a été établie en 1840 par les belles expériences de MM. Dumas et Stas.

92. Propriétés physiques. — L'acide carbonique est un gaz incolore, d'une odeur piquante, d'une saveur légèrement aigrelette.

Sa densité est 1,529; par suite, un litre de ce gaz pèse $1^{gr},293 \times 1,529 = 1,97$.

Pour mettre en évidence sa grande densité, on en remplit une cloche sur la cuve à eau, puis, après avoir fermé l'ouverture à l'aide d'une lame de verre, on la retourne. Si alors on fait tomber dans la cloche des bulles de savon, on les voit rebondir comme à la surface de l'eau.

L'eau dissout son volume d'acide carbonique à la température ordinaire.

Ce gaz a été liquéfié par Faraday à 0° sous la pression de 36 atmosphères. C'est alors un liquide incolore dont le coefficient de dilatation entre 0° et 30°, est supérieur au coefficient de dilatation de l'air.

93. Liquéfaction. — On réalise aujourd'hui cette liquéfaction à l'aide d'un appareil dû à Thilorier et perfectionné par M. Donny (*fig.* 66).

Cet appareil se compose de deux réservoirs qu'on peut mettre en communication à l'aide d'un tube métallique muni d'un robinet. Pour donner à ces réservoirs une grande résistance, on les compose d'un cylindre de plomb entouré d'une enveloppe de cuivre rouge maintenue par des cercles de fer forgé, serrés les uns contre les autres par de longs barreaux de fer qui réunissent deux disques épais formant les extrémités de l'appareil.

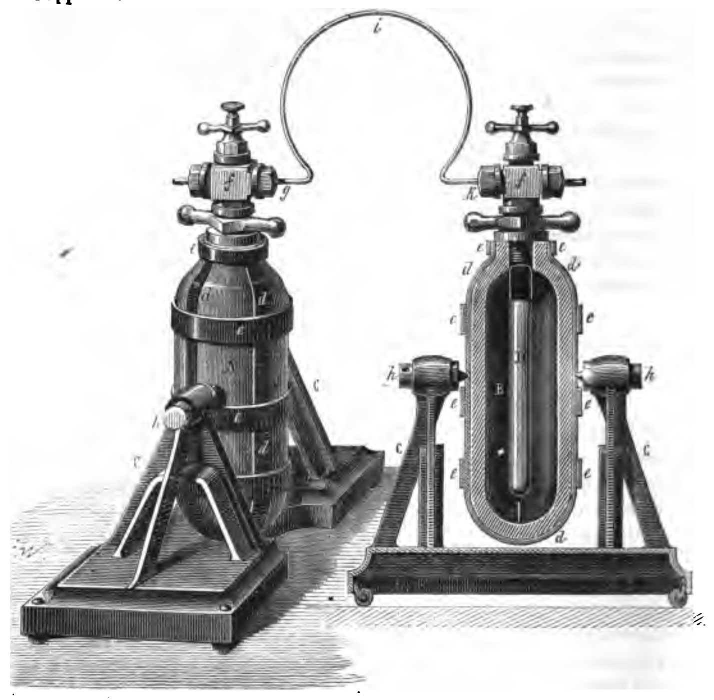


Fig. 66. — Liquéfaction de l'acide carbonique (Thilorier).

L'un des réservoirs, appelé le ***générateur***, est mobile autour d'un axe horizontal passant par son milieu. Une large ouverture, ménagée dans le disque supérieur, permet d'y introduire d'abord du bicarbonate de soude et de l'eau tiède, puis un cylindre de cuivre rempli d'acide sulfurique ordinaire; on ferme alors l'ouverture à l'aide d'un fort bouchon métal-

lique à vis, percé d'un canal à robinet. On incline l'appareil de manière à faire couler un peu d'acide sur le bicarbonate, puis, au bout de quelques instants, on incline davantage, et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout l'acide ait été employé. Cela fait on met le générateur en communication avec le *récipient*. L'acide se précipite dans l'espace froid et s'y liquéfie.

En recommençant l'opération un certain nombre de fois, on peut obtenir plusieurs litres de liquide.

Si on laisse échapper dans l'air cet acide liquide en ouvrant le robinet, il s'en vaporise une partie, mais cette vaporisation est accompagnée d'une très-grande absorption de chaleur qui détermine la solidification, sous forme de neige, d'une autre partie du liquide. Pour recueillir cette neige, on place devant l'ouverture une boîte sphérique (*fig.* 67) dont chaque moitié présente, suivant l'axe, un tube que l'on tient par un manche creux, mauvais conducteur. Le gaz et la neige arrivent tangentiellement, et tournent dans cet appareil; la plus grande partie de la neige se dépose, et le gaz se dégage par les ouvertures dirigées suivant l'axe.

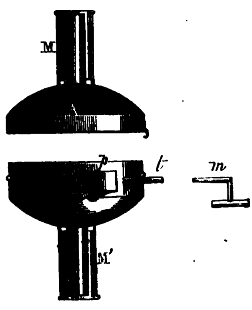


Fig. 67. — Boîte pour la solidification de l'acide carbonique.

On peut, avec cette neige, produire de très-grands froids. Seule, elle ne refroidit pas beaucoup, parce qu'elle ne mouille pas les corps, mais si on y ajoute un peu d'éther qui établit un contact parfait, la température s'abaisse à 90° au-dessous de zéro. Placé sous le récipient, où l'on fait le vide, ce mélange descend à — 110°. On peut, à cette température, liquéfier tous les gaz, sauf l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone et le bioxyde d'azote.


Fig. 68. — Acide carbonique versé sur une bougie.

94. Propriétés chimiques. — Ce gaz rougit faiblement la teinture de tournesol ; il trouble l'*eau de chaux* en formant du carbonate de chaux insoluble.

Le gaz acide carbonique est impropre à la combustion; une bougie allumée, plongée dans ce gaz, s'y éteint immédiatement. On peut faire l'expérience de manière à mettre en évidence sa grande densité. Pour cela, on le

verse sur la bougie (*fig.* 68) en inclinant l'éprouvette comme si on versait de l'eau; on voit aussitôt la flamme s'éteindre.

L'acide carbonique est impropre à la respiration, de là le danger de rester auprès d'une cuve en fermentation dans un local mal aéré.

L'acide carbonique est indécomposable par la chaleur. Il est décomposable par la plupart des corps combustibles qui le ramènent à l'état d'oxyde de carbone. Nous ne citerons que l'exemple du carbone.

Action du charbon. — Un courant de gaz acide carbonique, passant sur du charbon chauffé au rouge dans un tube de porcelaine (*fig.* 69), lui cède la moitié de son oxygène et donne ainsi un volume d'oxyde de carbone double du volume de l'acide :

$$CO^2 + C = 2CO.$$

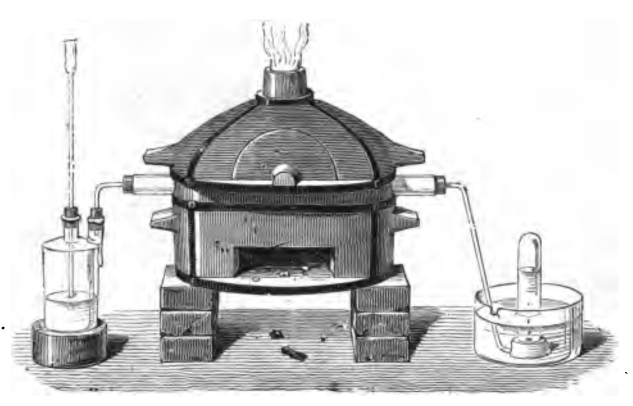


Fig. 69. — Décomposition de l'acide carbonique par le charbon.

La même réaction se produit toutes les fois que dans un fourneau allumé se trouve une couche épaisse de charbons; l'acide carbonique formé à la base passant sur des charbons rouges, se décompose et donne de l'oxyde de carbone qui vient se dégager à la partie supérieure. Si toute la couche de charbon est incandescente, le gaz oxyde de carbone brûle avec une flamme bleue en arrivant au contact de l'air, et reproduit de l'acide carbonique; si, au contraire, le gaz s'est refroidi en traversant des couches épaisses de charbons noirs, l'oxyde de carbone ne pouvant brûler se répand dans l'atmosphère.

95. Composition. — On détermine la composition de l'acide carbonique en faisant brûler du charbon dans de l'oxygène pur. Pour cela on prend un ballon à trois tubulures; par l'une d'elles, on peut faire le vide et remplir ensuite le ballon d'oxygène pur. Les deux autres tubu-

lures sont traversées par des fils de platine, dont l'un est terminé par une petite coupelle contenant le charbon pur ou le diamant sur lequel on veut opérer. En faisant communiquer les deux extrémités des fils avec une pile, on voit le charbon brûler et disparaître, et on reconnaît que le volume n'a pas changé; on en doit conclure que l'acide carbonique contient un volume d'oxygène égal au sien.

Si de la densité de l'acide carbonique. . . .	1,529
On retranche la densité de l'oxygène. . . .	1,106
Il reste un poids de carbone égal à.	0,423

Ce qui donne par la composition en centièmes :

Carbone.	27,6
Oxygène.	72,4
	100,0

96. Synthèse de MM. Dumas et Stas. — La composition de l'acide carbonique a été établie d'une manière rigoureuse par la belle expérience de MM. Dumas et Stas.

Leur méthode consiste à faire passer un courant d'oxygène sur du diamant ou du graphite pur, chauffé au rouge dans un tube de porcelaine D (*fig.* 70). L'acide carbonique produit est absorbé par des tubes à potasse F, G tarés d'avance; leur augmentation de poids donne la quantité d'acide carbonique formé. Le carbone contenu dans la nacelle a été pesé avant et après. On connaît donc le poids du carbone qui donne un poids connu d'acide carbonique.

On trouve ainsi :

Carbone.	27,27
Oxygène.	72,73
	100,00

Ces nombres montrent que, pour 16 d'oxygène, il y a 6 grammes de carbone.

Remarque. — Comme dans la combustion du carbone, il peut se former une petite quantité d'oxyde de carbone, on a disposé à la suite de la nacelle un peu d'oxyde de cuivre E qui transforme en acide carbonique le gaz qui, sans cela, échapperait à l'absorption par la potasse.

On peut enfin, à l'aide d'un tube à ponce sulfurique placé avant la potasse, recueillir l'eau provenant d'une petite quantité d'hydrogène qui existe quelquefois combiné avec le carbone.

97. Origine de l'acide carbonique de l'atmosphère. — L'acide carbonique existe dans l'atmosphère à la dose de 4 à 6 dix-millièmes. Il est produit par la respiration des animaux, par les combustions qui constituent nos moyens de chauffage et d'éclairage, par les fer-

mentations et la décomposition des matières organiques. Certaines eaux minérales sont très-chargées d'acide carbonique, telles sont les eaux de Seltz, de Pougues, etc.

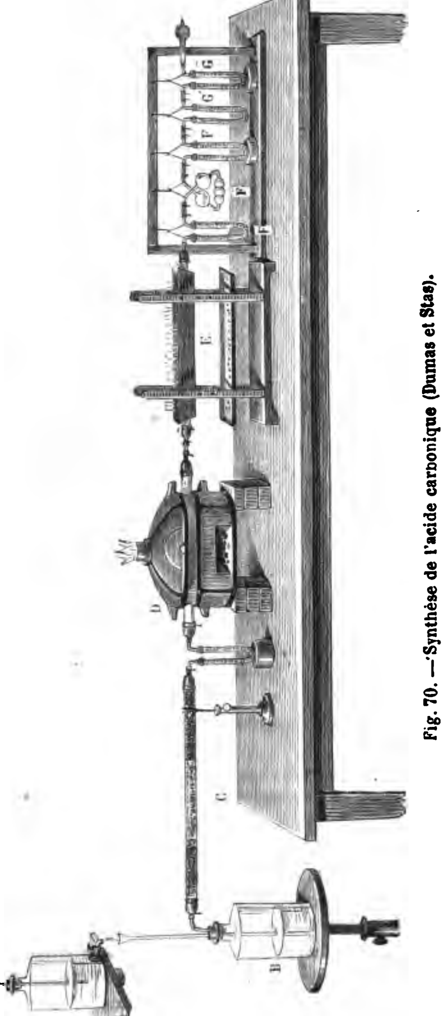


Fig. 70. — Synthèse de l'acide carbonique (Dumas et Stas).

Ce gaz se dégage quelquefois des fissures du sol, comme dans la grotte du Chien, près de Pouzzoles. Cette grotte doit son nom à ce qu'elle présente une couche, haute d'environ 50 centimètres, d'acide carbonique dans laquelle un chien, ou tout animal de petite taille, périt asphyxié, tandis qu'un homme peut y respirer sans malaise.

L'acide carbonique tendant toujours, par sa grande densité, à s'accumuler dans les parties les plus basses, peut rendre irrespirable l'air de certaines caves ou d'autres salles mal aérées. On reconnaît facilement si l'air est vicié par l'acide carbonique en y faisant pénétrer une bougie allumée, elle s'y éteint, même dans le cas où la quantité d'acide carbonique serait insuffisante pour produire l'asphyxie. Il faut alors assainir l'air, soit en neutralisant l'acide carbonique par un peu d'ammoniaque, soit en

renouvelant l'air au moyen d'un ventilateur qui l'aspire près du sol de la cave, ou à l'aide d'un fourneau bien enflammé, dont la combustion est entretenue par de l'air appelé du fond de la cave par un tuyau aboutissant sous la grille.

La production de l'acide carbonique dans la respiration peut se démontrer en faisant passer les gaz qui sortent des poumons dans un tube de verre plongé dans de l'eau de chaux. On voit la dissolution se troubler très-rapidement et un précipité abondant se produire. L'air ordinaire n'aurait donné qu'un trouble à peine sensible.

98. Purification de l'air. — Rôle des végétaux. — Si la proportion d'acide carbonique qui existe dans l'air n'augmente pas malgré la quantité énorme de ce gaz que fournissent les sources que nous venons d'énumérer, cela tient à ce que, sous l'influence des rayons solaires, les plantes en respirant agissent à l'inverse des animaux : leurs parties vertes décomposent l'acide carbonique, s'emparent du carbone et mettent l'oxygène en liberté. Pendant la nuit, les plantes exhalent, au contraire, de l'acide carbonique, mais ce dégagement est très-lent, tandis que la production de l'oxygène est rapide pendant le jour.

Une grande partie de l'acide carbonique versé dans l'air en est encore enlevée par l'eau de pluie qui dissout ce gaz. L'eau ainsi chargée d'acide carbonique dissout les carbonates, les phosphates, la silice, et devient propre à entretenir la vie des végétaux et des animaux.

99. Préparation. — 1° Dans les *laboratoires*, on prépare l'acide carbonique en traitant le marbre ou la craie par un acide énergique, comme l'acide chlorhydrique, par exemple. La réaction se produit dans un appareil (*fig.* 71) semblable à celui qui sert à la préparation de l'hydrogène. Le marbre est introduit en petits fragments ; on remplit ensuite le flacon à moitié d'eau et on verse l'acide par petites portions dans le tube droit. Il se produit immédiatement une vive effervescence et le gaz se dégage par le tube abducteur.

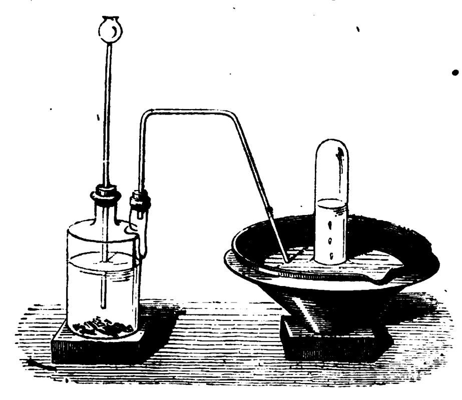


Fig. 71. — Préparation de l'acide carbonique.

On le recueille sur la cuve à eau :

$$CaOCO^2 + HCl = CO^2 + CaCl + HO.$$

L'acide chlorhydrique, plus fixe que l'acide carbonique, chasse ce gaz et forme avec la chaux du chlorure de calcium et de l'eau.

2° Dans *l'industrie*, on emploie l'acide sulfurique et la craie pour préparer l'acide carbonique destiné à la fabrication de l'eau de Seltz, mais il faut alors agiter constamment le mélange, parce que sans cela le sulfate de chaux, qui est très-peu soluble, encroûterait les morceaux de craie, et arrêterait la réaction.

3° Dans les *habitations particulières*, on prépare l'eau de Seltz à l'aide du bicarbonate de soude et de l'acide tartrique. Cet acide est un corps solide qui ne réagit qu'en présence de l'eau; on n'aura donc pas à craindre les brûlures que pourrait occasionner, en se brisant accidentellement, un flacon plein d'un acide liquide comme l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

100. Usages. — L'acide carbonique est employé pour la fabrication de l'eau de Seltz artificielle et des limonades gazeuses. Il rend les vins mousseux.

On utilise, pour la préparation de la céruse, l'acide carbonique résultant de la combustion du coke.

Dans la nature, l'eau chargée d'acide carbonique dissout le carbonate de chaux qui sert à la nutrition des plantes, ou qui, transporté jusque dans l'Océan, fournit aux mollusques et aux animaux inférieurs les matériaux nécessaires à la sécrétion de leur enveloppe solide.

OXYDE DE CARBONE (CO)

Équiv. en poids = 14 Équiv. en vol. = 2^{vol}.

L'oxyde de carbone a été découvert par Priestley, qui l'obtint en chauffant un mélange de charbon et d'oxyde de zinc.

101. Propriétés physiques. — C'est un gaz incolore, inodore et insipide.

Sa densité est 0,967. Il est peu soluble dans l'eau et n'a pu être liquéfié.

102. Propriétés chimiques. — L'oxyde de carbone est un corps neutre; il n'agit ni sur la teinture de tournesol, ni sur l'eau de chaux.

Il se décompose à haute température en donnant du charbon et de l'acide carbonique

$$2CO = C + CO^2.$$

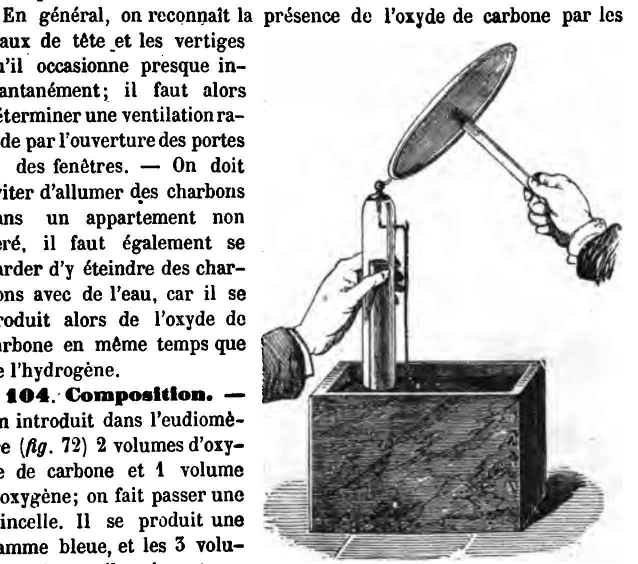
Il brûle au contact de l'air avec une flamme bleue caractéristique, en donnant de l'acide carbonique reconnaissable à son action sur l'*eau de chaux* (**94**).

L'oxyde de carbone est un réducteur constamment utilisé dans l'industrie; il décompose la plupart des oxydes et les ramène à l'état métallique en passant lui-même à l'état d'acide carbonique. On verra plus loin que le charbon qu'on mêle à l'oxyde de fer dans les hauts fourneaux donne de l'oxyde de carbone qui, réagissant sur l'oxyde métallique, fournit le fer.

103. Asphyxie par le charbon. — On a longtemps attribué à l'acide carbonique les propriétés délétères des gaz qui se dégagent du charbon brûlant au contact de l'air. M. F. Leblanc a montré que l'oxyde de carbone est l'agent principal de l'asphyxie. C'est un gaz éminemment toxique, tandis que l'acide carbonique agit simplement en empêchant le dégagement de l'acide carbonique contenu dans le sang. Un centième d'oxyde de carbone suffit pour tuer un oiseau. Un chien périt plus rapidement dans une atmosphère contenant 3 pour 100 d'oxyde de carbone que dans une enceinte contenant 30 pour 100 d'acide carbonique.

L'oxyde de carbone est d'autant plus redoutable qu'il ne trahit sa présence par aucune odeur.

En général, on reconnaît la présence de l'oxyde de carbone par les maux de tête et les vertiges qu'il occasionne presque instantanément; il faut alors déterminer une ventilation rapide par l'ouverture des portes et des fenêtres. — On doit éviter d'allumer des charbons dans un appartement non aéré, il faut également se garder d'y éteindre des charbons avec de l'eau, car il se produit alors de l'oxyde de carbone en même temps que de l'hydrogène.


Fig. 72. — Analyse de l'oxyde de carbonne

104. Composition. — On introduit dans l'eudiomètre (*fig.* 72) 2 volumes d'oxyde de carbone et 1 volume d'oxygène; on fait passer une étincelle. Il se produit une flamme bleue, et les 3 volumes de gaz mélangés se trouvent réduits à 2 volumes qui sont de l'acide carbonique, car ils sont complétement absorbables par la potasse. L'oxyde de carbone exige donc la moitié de son volume d'oxy-

gène pour se transformer en acide carbonique, qui contient, comme nous le savons (**85**), son volume d'oxygène. 1 volume d'oxyde de carbone ne contient donc que ½ volume d'oxygène. La considération des densités permet d'achever l'analyse en déterminant la quantité de carbone.

Si de la densité de l'oxyde de carbone. . . .	0,9670
on retranche la demi-densité de l'oxygène. .	0,5528
il reste.	0,4142

Ce nombre représente la demi-densité de la vapeur de carbone, d'après la loi de Gay-Lussac; il en résulte que 2 volumes d'oxyde de carbone sont formés de 1 volume de vapeur de carbone et 1 volume d'oxygène sans condensation. L'acide carbonique contient 2 volumes d'oxygène et 1 volume de vapeur de carbone condensés en 2 volumes.

105. Production. — L'oxyde de carbone n'existe pas dans la nature. Il se produit, comme nous l'avons vu, chaque fois que du charbon brûle en présence d'une quantité insuffisante d'oxygène. Il se produit également quand l'acide carbonique passe sur des charbons chauffés au rouge (**94**), ou quand on décompose par le charbon un oxyde difficilement réductible, comme l'oxyde de zinc. — Les oxydes facilement réductibles par la chaleur, comme l'oxyde de cuivre, donnent au contraire de l'acide carbonique.

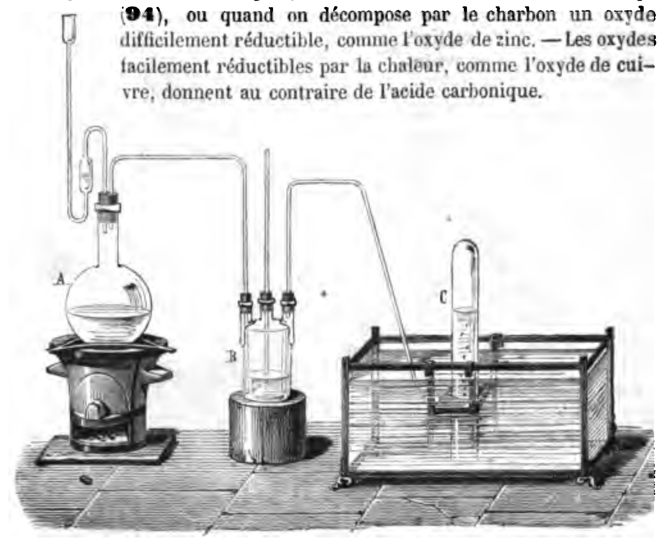


Fig. 73. — Préparation de l'oxyde de carbone

106. Préparation. — On prépare l'oxyde de carbone en chauffant à l'aide de quelques charbons un mélange d'acide oxalique avec 6 fois son poids d'acide sulfurique concentré, dans un ballon (*fig.* 73) muni d'un

tube de sûreté et d'un tube à dégagement qui se rend dans un flacon laveur contenant de la potasse. L'acide sulfurique, très-avide d'eau s'empare de celle de l'acide oxalique; cet acide ne pouvant exister anhydre à cette température se décompose en volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Ce dernier gaz est en grande partie absorbé par la potasse du flacon laveur, mais il s'en dégage toujours un peu avec l'oxyde de carbone :

$$C^2O^3, 3HO + SO^3, HO = CO + CO^2 + SO^3, 4HO$$

107. Usages. — C'est surtout comme réducteur que l'oxyde de carbone est utilisé dans la métallurgie : le charbon mêlé aux minerais, se transforme d'abord en acide carbonique au contact de l'oxygène de l'air en excès. Cet acide carbonique, rencontrant du charbon chauffé au rouge, se décompose en oxyde de carbone; ce dernier réagissant sur l'oxyde métallique le réduit et se transforme de nouveau en acide carbonique.

L'oxyde de carbone qui se dégage à la partie supérieure des hauts fourneaux est utilisé depuis quelques années. La chaleur qu'il fournit en brûlant est employée à chauffer l'air qui doit être injecté par les tuyères; on utilise ainsi une chaleur jusqu'ici perdue, et qui cependant est considérable : 1^gr d'oxyde de carbone dégage en brûlant 2,400 calories, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 0° à 1° un poids de 2400^gr d'eau.

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU CARBONE.

108. Propriétés générales. — Le carbone en se combinant directement avec l'hydrogène, produit de l'acétylène C^4H^2. M. Berthelot a le premier réalisé cette combinaison directe sous l'influence de l'arc voltaïque, d'une pile d'environ 40 éléments; il a reconnu depuis que ce même corps se forme dans les combustions incomplètes de plusieurs carbures d'hydrogène.

On connaît un grand nombre de carbures d'hydrogène naturels qui existent tout formés dans les végétaux. Il s'en produit d'ailleurs dans la décomposition des matières organiques, soit à la température ordinaire, soit à une température élevée.

Tous les carbures d'hydrogène sont décomposables par la chaleur en carbone qui se dépose, et en hydrogène qui se dégage. Tous brûlent avec une flamme assez éclairante, en donnant de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau. Ceux qui sont très-riches en carbone brûlent avec une flamme très-fumeuse, parce que l'oxygène de l'air n'arrivant pas en assez grande quantité, l'hydrogène brûle d'abord et une partie du carbone devient libre.

La plupart de ces carbures seront étudiés en chimie organique; nous n'examinerons ici que le protocarbure d'hydrogène, C^2H^4, et le bicarbure, C^4H^4.

PROTOCARBURE D'HYDROGÈNE (C^2H^4)

Équiv. en poids = 16 Équiv. en vol = 4^{vol}

109. Propriétés physiques. — Ce gaz, appelé aussi *gaz des marais*, parce qu'il se dégage spontanément de la vase des eaux stagnantes, est incolore, inodore, et insipide.

Sa densité est 0,559; par suite, le poids d'un litre de ce gaz est $1^{gr},293 \times 0,559 = 0^{gr},727$. Il est très-peu soluble dans l'eau. On n'a pu le liquéfier.

110. Propriétés chimiques. — Le protocarbure d'hydrogène brûle avec une flamme pâle, en donnant de l'eau et de l'acide carbonique :

$$C^2H^4 + 8O = 2CO^2 + 4HO.$$

Un mélange de 4 volumes de protocarbure et 8 volumes d'oxygène secs détone au contact d'une bougie, avec une violence telle, que le flacon est généralement brisé.

Le chlore agit également sur le protocarbure d'hydrogène. Le mélange de 4 volumes de protocarbure et de 8 volumes de chlore secs détone sous l'influence des rayons solaires, et produit de l'acide chlorhydrique et du carbone :

$$C^2H^4 + 4Cl = 4HCl + 2C.$$

Une bougie enflammée déterminerait la même réaction.



Fig. 74. — Analyse du protocarbure d'hydrogène.

111. Composition. — On détermine la composition du protocarbure d'hydrogène en introduisant dans l'eudiomètre à mercure (*fig.* 74) 4 volumes de ce gaz avec 12 volumes d'oxygène. Après le passage de l'étincelle, on voit de l'eau ruisseler sur les parois, et il reste 8 volumes de gaz. Un fragment de potasse introduit alors dans le résidu gazeux le réduit à 4 volumes, elle a donc absorbé 4 volumes d'acide carbonique; le reste est de l'oxygène. Pour déduire de cette expérience la composition

du protocarbure d'hydrogène, on remarque que sur les 8 volumes d'oxygène disparus, il y en a 4 qui ont été employés avec 2 volumes de vapeur de carbone à former les 4 volumes d'acide carbonique obtenus, et que par suite, les 4 autres volumes ont servi à former de l'eau avec un volume double, c'est-à-dire avec 8 volumes d'hydrogène; d'où l'on conclut que 4 volumes de protocarbure d'hydrogène contiennent 2 volumes de vapeur de carbone et 8 volumes d'hydrogène condensés en 4 volumes.

On vérifie ces résultats par la considération des densités :

Si à la demi-densité de la vapeur de carbone.	0,4142
on ajoute 2 fois la densité de l'hydrogène..	0,1384
on obtient à peu près la densité du protocarbure.	0,5526

112. État naturel. — Le protocarbure d'hydrogène se forme dans la décomposition spontanée des matières organiques au fond de la vase des marais et de toutes les eaux stagnantes.

Il se dégage du sol dans plusieurs contrées, où on peut l'enflammer; il brûle alors d'une manière continue, et peut être utilisé, soit pour les usages domestiques, soit pour la fabrication de la chaux et des poteries.

On connaît des sources de cette nature dans le département de l'Isère. en Italie, en Angleterre, en Crimée, en Perse, et au Mexique.

Le protocarbure d'hydrogène existe encore sous forme de petites bulles emprisonnées sous une pression considérable dans les blocs de sel gemme.

Il se dégage enfin et très-abondamment dans quelques mines de houille; il se mêle alors avec l'air des galeries et produit des mélanges détonants, qui s'enflamment au contact de la lampe des mineurs en produisant des explosions terribles. Les ouvriers, violemment jetés contre les parois de la mine, périssent en grand nombre dans ces explosions, qu'ils désignent sous le nom de *feu grisou*.



Fig. 75. — Extraction du gaz des marais.

113. Préparation. — 1° On obtient du protocarbure d'hydrogène en agitant avec un bâton la vase des marais et recueillant les bulles qui se dégagent dans un flacon rempli d'eau, renversé et muni d'un large entonnoir (*fig.* 75). Le gaz ainsi recueilli n'est pas pur; il contient un peu d'hydrogène libre, d'azote, d'oxygène et d'acide carbonique. On peut le débarrasser de l'oxygène par le phosphore, et de l'acide carbonique par la potasse. Les deux autres gaz restent dans le mélange.

2° On obtient le protocarbure d'hydrogène bien pur en se fondant sur

la propriété que possède le vinaigre ou acide acétique de pouvoir se décomposer en protocarbure et en acide carbonique. La formule qui représente cette réaction est la suivante :

$$C^4H^4O^4 = C^2H^4 + 2CO^2.$$

Pour obtenir cette décomposition, il suffirait de faire passer l'acide en vapeur sur de la mousse de platine légèrement chauffée. On la détermine plus facilement en utilisant l'influence des alcalis, qui s'emparent de l'acide carbonique et laissent dégager le protocarbure. L'opération se fait en chauffant dans un petit ballon (*fig.* 76), un mélange intime de

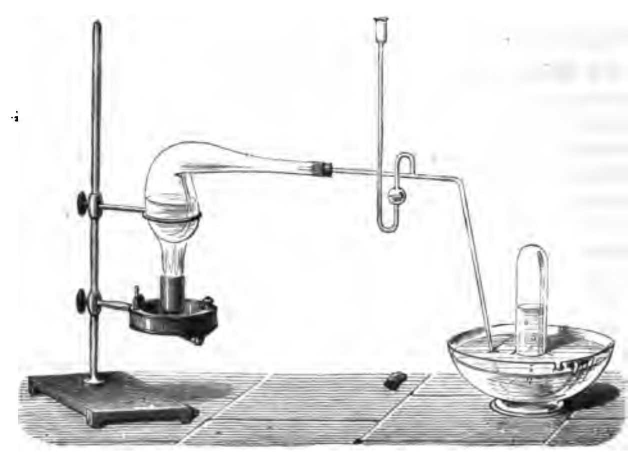


Fig. 76. — Préparation du protocarbure d'hydrogène.

1 partie d'acétate de soude fondu avec 4 parties de chaux sodée (obtenue en calcinant ensemble de la chaux vive avec la moitié de son poids de soude caustique). La réaction qui se produit est la suivante :

$$NaO, C^4H^3O^3 + NaO, HO = C^2H^4 + 2(NaO, CO^2).$$

La chaux n'intervient que pour empêcher la fusion de la soude qui attaquerait le verre. On a longtemps employé, au lieu de chaux sodée, de la baryte, qui jouait le même rôle que la soude.

114. Usages. — Le protocarbure est utilisé, comme nous l'avons dit, lorsqu'il se dégage du sol, pour la cuisson des poteries. Il se trouve en grande quantité dans le gaz de l'éclairage, comme on le verra plus loin

BICARBURE D'HYDROGÈNE (C^4H^4)

Équiv. en poids = 38 Équiv. en vol. = 4^{vol}

Il est souvent appelé *gaz oléfiant*, parce qu'il donne en se combinant avec le chlore une matière huileuse appelée *liqueur des Hollandais*.

115. Propriétés physiques. — Gaz incolore, d'une odeur légèrement empyreumatique, sans saveur.

Sa densité est 0,97; un litre de ce gaz pèse $1^{gr},293 \times 0,97 = 1^{gr},36$.

L'eau en dissout le sixième de son volume à la température ordinaire. L'alcool en dissout 3 fois son volume dans les mêmes conditions; l'éther en dissout encore davantage.

Faraday a liquéfié le bicarbure d'hydrogène sous l'influence simultanée d'une forte pression et du froid produit par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. On n'a pas encore pu le solidifier.

116. Propriétés chimiques. — Le bicarbure d'hydrogène se décompose sous l'influence de la chaleur ou d'une série d'étincelles; il donne de l'hydrogène, du charbon et du protocarbure.

Il brûle au contact de l'air avec une flamme blanche très-éclairante en produisant de l'eau et de l'acide carbonique

$$C^4H^4 + 12\,O = 4HO + 4CO^2.$$

Une partie du carbone échappe à la combustion et se dépose si l'ouverture de l'éprouvette ne laisse pas arriver l'air assez rapidement.

Un mélange de 4 volumes de bicarbure avec 12 volumes d'oxygène détone avec une violence extrême, et le flacon est toujours brisé Aussi ne doit-on faire cette expérience qu'après avoir entouré le flacon d'un linge épais.

Le *chlore* donne, en agissant sur le bicarbure, des produits qui varient suivant la température à laquelle on opère :

1° Dans une grande éprouvette à pied pleine d'eau et renversée sur la cuve à eau, on fait passer d'abord du bicarbure jusqu'au *tiers* de la hauteur, on achève ensuite de remplir rapidement avec du chlore. L'éprouvette, bouchée avec une lame de verre, est alors retournée; le chlore, plus lourd, descend et se mélange au bicarbure; on approche immédiatement une bougie allumée de l'orifice de l'éprouvette, le gaz prend feu et on voit une flamme rouge se propager régulièrement de haut en bas, accompagnée d'un nuage noir et épais de charbon qui se dépose. La réaction qui se produit est la suivante;

$$C^4H^4 + 4Cl = 4C + 4HCl.$$

2° A la température ordinaire, le chlore et le bicarbure d'hydrogène se combinent à volumes *égaux;* la combinaison se fait lentement à la lumière diffuse, rapidement à la lumière solaire. Il se forme un liquide

huileux d'une odeur éthérée, d'une saveur sucrée, connu sous le nom d'*huile des Hollandais*. La réaction est exprimée par la formule suivante :

$$C^4H^4 + 2Cl = C^4H^4Cl^2.$$

Pour réaliser l'expérience, on fait passer d'abord le bicarbure dans une grande cloche sur la cuve à eau, et on achève de la remplir avec le chlore. La cloche est ensuite placée sur un vase plat en verre (cristallisoir), où l'on verse de temps en temps de l'eau pour remplacer celle qui monte dans la cloche. Let gaz disparaît peu à peu, et il se forme des gouttelettes huileuses, qui grossissent e tombent au fond du vase.

117. Composition. — On fait passer dans l'eudiomètre à mercure (*fig.* 77) 4 volumes de bicarbure et 20 volumes d'oxygène (l'excès d'oxygène empêche la rupture de l'appareil). Après le passage de l'étincelle, on voit de l'eau ruisseler sur les parois et il reste 16 volumes de gaz. Un fragment de potasse introduit alors en absorbe 8 volumes. Le reste est de l'oxygène. Comme 8 volumes d'acide carbonique contiennent 4 volumes de vapeur de carbone et 8 volumes d'oxygène, il en résulte que 4 volumes d'oxygène ont été employés à former de l'eau, et que, par conséquent, 4 volumes de bicarbure sont formés de 4 volumes de vapeur de carbone et de 8 volumes d'hydrogène.



Fig. 77.
Analyse dn bicarbure d'hydrogène.

On vérifie ces résultats par la considération des densités.

Si à la densité de la vapeur de carbone. . .	0,8284
on ajoute 2 fois la densité de l'hydrogène. .	0,1384
on obtient la densité du bicarbure.	0,9668

118. Préparation. — On l'obtient en chauffant dans un ballon de l'alcool avec de l'acide sulfurique concentré (*fig.* 78) ; pour éviter le boursouflement qui ne manquerait pas de se produire au milieu de la réaction, on met au fond du ballon, comme l'a conseillé M. Wöhler, un

peu de sable qui rend la décomposition plus régulière. L'alcool, sous l'influence de l'acide sulfurique avide d'eau se dédouble :

$$C^4H^6O^2 = 2HO + C^4H^4$$

Il faut élever la température jusqu'à 160° pour que cette réaction se produise; au-dessous de cette température, il se formerait de l'éther.

En même temps que le bicarbure d'hydrogène se dégage, il se produit un peu d'acide carbonique et d'acide sulfureux provenant de l'action du bicarbure sur l'acide sulfurique.

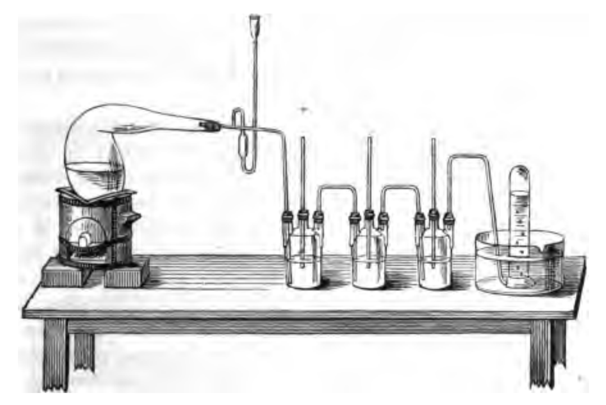


Fig. 78. — Préparation du bicarbure d'hydrogène.

Les deux premiers flacons laveurs contenant de la potasse retiennent les acides sulfureux et carbonique; un dernier flacon contenant de l'acide sulfurique retient l'éther et la vapeur d'eau.

119. Usages. — Ce gaz, qui se produit dans la décomposition de la houille, existe en petite quantité dans le gaz de l'éclairage.

GAZ DE L'ÉCLAIRAGE

120. Historique. — L'éclairage au gaz est dû à un ingénieur français, Philippe Lebon. Il annonça, le premier, en 1786, qu'on pouvait obtenir, par la distillation du bois ou de la houille, un gaz combustible propre à donner une belle lumière. Ce procédé fut appliqué par Murdoch, en Angleterre, vers 1802, dans les ateliers de construction de Watt.

L'éclairage public au gaz fut appliqué à Londres, en 1810. Vers 1812, on éclaira, à Paris, l'hôpital Saint-Louis. Ce n'est qu'en 1820, que nos rues commencèrent à être éclairées la nuit par le gaz de la houille.

121. Composition. — Le gaz provenant de la distillation de la

houille est surtout formé de protocarbure d'hydrogène mêlé de bicarbure; on y trouve aussi, mais en très-petite quantité, de l'hydrogène libre, de l'azote, de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfhydrique, du sulfure de carbone et du sulfhydrate d'ammoniaque, qui lui communiquent une odeur désagréable. La présence de ces derniers composés tient à ce que la houille contient, outre le carbone et le goudron, quelques matières azotées et du bisulfure de fer (pyrite jaune d'or).

100 kilogrammes de houille à longue flamme fournissent, en moyenne, 23 mètres cubes de gaz.

122. Préparation. — On chauffe la houille au rouge cerise dans des cornues C de terre ou de fonte (*fig.* 79). (Une température plus élevée, en décomposant les carbures, donnerait un dépôt de charbon et un gaz doué d'un moindre pouvoir éclairant).

Le gaz qui se dégage se rend par un tube partant de la partie antérieure de la cornue dans un long cylindre B appelé ***barillet***. Ce cylindre, qui reçoit le gaz de toutes les cornues, est à moitié rempli d'eau; un trop-plein permet d'y maintenir un niveau constant. Les tubes venant des cornues plongent de 1 centimètre dans l'eau; de cette façon, il n'y a jamais communication entre le gaz combustible et l'air qui peut rentrer dans la cornue au moment où on remplace la houille. Après avoir abandonné dans le barillet les produits les plus facilement liquéfiables, le gaz se rend dans les appareils, qui lui font subir d'abord une épuration *physique* pour achever la condensation des produits qui pourraient, en se déposant ultérieurement, obstruer les tuyaux, puis une épuration *chimique* destinée à le débarrasser des produits qui le rendraient trop insalubre.

L'épuration physique se fait dans le ***réfrigérant***. Cet appareil se compose de plusieurs larges tubes en U renversés, dont les extrémités aboutissent dans une caisse E qui reçoit les produits abandonnés par le gaz. C'est là que se condensent la vapeur d'eau, les goudrons et la plus grande partie des sels ammoniacaux. A la suite de ces tubes se trouve un cylindre de fonte O séparé en deux compartiments et rempli de coke; le gaz arrivant à la partie supérieure de l'un des compartiments laisse, en filtrant à travers les interstices, une nouvelle quantité de goudron et de sels ammoniacaux.

L'épuration chimique s'obtient en faisant passer le gaz dans des caisses L, L' garnies de claies superposées sur lesquelles on a répandu un mélange de sulfate de chaux et de sesquioxyde de fer obtenu en précipitant le sulfate de fer en dissolution concentrée par de la chaux, et exposant le mélange au contact de l'air. L'ammoniaque passe à l'état de sulfate d'ammoniaque, l'acide carbonique à l'état de carbonate de chaux; quant à l'acide sulfhydrique, il donne, au contact du sesquioxyde de fer, de l'eau, du soufre et du sulfure de fer.

Le gaz ainsi épuré se rend dans une grande cloche en tôle G appelée ga-

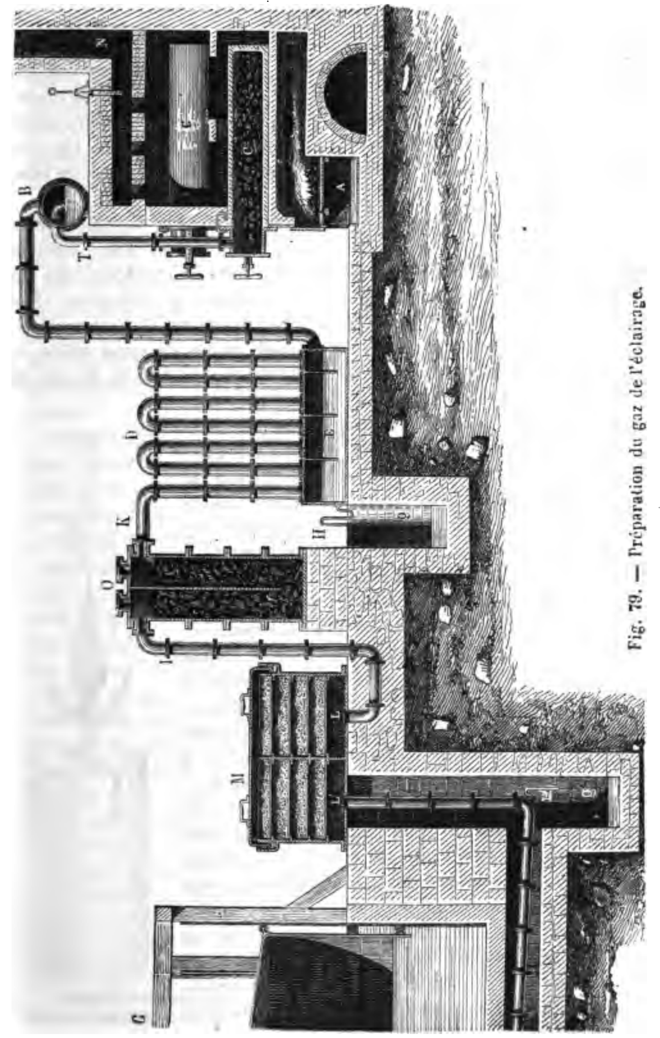


Fig. 79. — Préparation du gaz de l'éclairage.

zomètre, où il s'accumule pour être ensuite distribué aux différents becs.

FLAMME

123. Des flammes en général. — *La flamme est toujours un gaz ou une vapeur en combustion.* — La flamme n'est pas un caractère essentiel de la combustion. Le charbon bien calciné, le fer, le cuivre et les métaux difficilement volatils brûlent sans flamme; au contraire, l'hydrogène, le soufre et les métaux volatils, comme le magnésium et le zinc, brûlent avec flamme.

La température d'une flamme dépend de la chaleur dégagée par la combinaison du corps combustible avec l'oxygène de l'air. Ainsi la flamme de l'hydrogène est plus chaude que celle du charbon; celle du charbon est plus chaude que celle du phosphore, qui l'emporte elle-même sur celle du soufre. Quant à l'éclat de la flamme, il tient aux matières qui s'y trouvent. Quand elle ne contient pas de corps solide, la flamme est pâle, comme celle de l'hydrogène, du soufre, de l'oxyde de carbone. Au contraire, la présence des corps solides incandescents au milieu de la flamme lui donnent de l'éclat; ainsi, le phosphore, le zinc donnent des flammes brillantes, parce que l'acide phosphorique ou l'oxyde de zinc solides, sont portés à l'incandescence. Si l'huile, la bougie, le gaz de l'éclairage brûlent avec éclat, c'est que, par suite de la combustion incomplète qui s'effectue au milieu de la flamme, il y a du carbone qui, mis en liberté, devient incandescent avant de brûler dans les parties extérieures. On peut démontrer l'existence du carbone libre dans la flamme en mettant au milieu d'elle une soucoupe froide : il se forme immédiatement un dépôt de noir de fumée La flamme pâle de l'hydrogène devient très-brillante dès qu'on y introduit un corps solide, comme de la chaux vive, un fil de platine ou des brins d'amiante.

124. Constitution d'une flamme. — La flamme produite par la combustion d'un corps composé n'est pas homogène. Si nous examinons la flamme d'une bougie (*fig.* 80), nous constatons qu'elle présente trois couches distinctes :

1° Dans son intérieur, tout autour de la mèche, un espace sombre *a*, où la température est peu élevée;

2° Autour de cet espace une enveloppe intermédiaire *b* brillante, qui constitue la partie éclairante de la flamme;

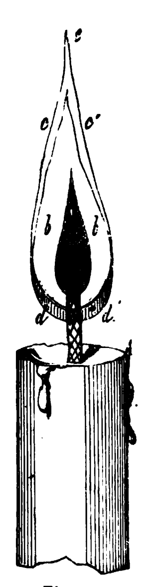


Fig. 80. Flamme d'une bougie.

3° Enfin l'enveloppe extérieure *c*, mince, peu colorée, jaune vers le haut, bleue vers le bas en *dd'*; c'est la partie la plus chaude.

La constitution de ces couches est facile à expliquer; la bougie fond par le rayonnement de la flamme; la matière fondue qui monte par capillarité dans la mèche y est décomposée par la chaleur. Les gaz combustibles qui en résultent constituent la partie obscure *a* de la bougie; ils n'y brûlent pas, faute d'oxygène. — Dans la partie intermédiaire *b* la combustion commence, mais comme il y a excès de combustible, l'hydrogène brûle seul d'abord et porte à l'incandescence le charbon réduit, qui donne ainsi de l'éclat à la flamme. Dans l'enveloppe extérieure *c*, la combustion se complète au contact d'un excès d'oxygène; il y a donc là plus de chaleur que dans la couche intermédiaire: mais comme les produits de la combustion (acide carbonique et vapeur d'eau) sont gazeux, la flamme y est peu brillante. La partie inférieure *dd'* de cette couche extérieure est bleue. parce qu'elle est formée par la combustion de l'oxyde de carbone et du protocarbure d'hydrogène, premiers produits de la décomposition de la bougie sous l'influence d'une température peu élevée.

Lorsque l'air en contact avec la flamme n'est pas en quantité suffisante pour fournir l'oxygène nécessaire à la combustion complète de l'hydrogène et du carbone, l'élément le plus combustible, l'hydrogène, brûle le premier avec une partie seulement du carbone dont le reste se répand en flocons dans l'atmosphère; on dit alors que la flamme fume.

La flamme du gaz de l'éclairage et celle des lampes à huile ont la même constitution; on en augmente ordinairement l'éclat en déterminant la combustion dans des becs annulaires à double courant d'air et à cheminée de verre. La flamme peut dans ce cas être considérée comme la réunion d'une série de flammes dont les mèches, placées au contact, forment un grand anneau. La cheminée de verre, qu'on peut abaisser ou élever, sert, par la position de sa partie rétrécie par rapport à la flamme, à régler le tirage; s'il est très-actif, c'est-à-dire si la partie étroite de la cheminée est descendue très-près du niveau de la mèche, la combustion est elle-même très-active, mais comme les gaz brûlent presque au sortir de la mèche, la flamme est peu étendue et peu éclairante. Si le tirage est trop faible, c'est-à-dire si la partie étroite de la cheminée se trouve beaucoup au-dessus de la mèche, le cône s'allonge, mais la température est alors trop peu élevée pour maintenir le charbon à l'incandescence, la flamme devient fumeuse et peu éclairante. On a le maximum d'éclat en réglant le tirage de manière à donner à la couche brillante le plus d'étendue possible, tout en déterminant une combustion complète.

125. Chalumeau. — On augmente beaucoup la chaleur d'une flamme quand on dirige dans son intérieur un courant d'air. Il active la combustion des gaz hydrocarbonés, et brûle les corps solides qui, pour

se maintenir à l'incandescence, absorbaient une partie de la chaleur. La flamme ainsi modifiée peut être employée pour faire des soudures ou pour produire des phénomènes d'oxydation ou de réduction.

Le courant d'air est amené par un petit instrument appelé *chalumeau*. Cet instrument consiste (*fig.* 81) en un tube conique AB, muni d'une embouchure en ivoire ou en corne F. Son extrémité B pénètre dans une chambre C, destinée à condenser l'humidité de l'air insufflé. Le bout du tube latéral D, par lequel l'air s'échappe, est recouvert à frottement par un bec en platine qui présente une très-petite ouverture E. Il faut un peu d'habitude pour souffler avec la bouche de manière à obtenir un courant d'air *continu* et d'une vitesse convenable : si l'on souffle trop doucement l'effet est insuffisant; si l'on souffle trop fort, l'excès d'air refroidit la flamme et peut même l'éteindre. Quand le courant d'air est convenable, il fait infléchir la flamme, qui se termine alors par un cône incliné présentant trois couches distinctes *a*, *b*, *c* (*fig.* 82). La couche intérieure est bleue vers son extrémité, la combustion y est complète; elle présente un maximum de température vers sa pointe, où il n'y a plus excès d'air. La zone brillante *b* est encore très-chaude, mais il y a excès de carbone. Enfin, la couche extérieure et pâle *c* présente encore une combustion complète avec maximum de température à la pointe *d*.

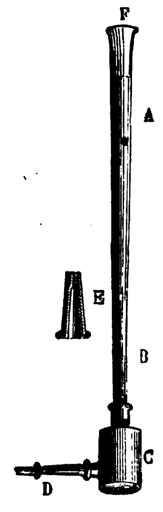


Fig. 81.
Chalumeau.

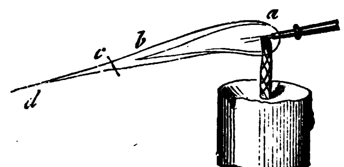


Fig. 82. — Flamme modifiée par l'air du chalumeau.

Pour faire une soudure, on placera la pièce dans la pointe bleue de la couche intérieure. — Si on veut réduire un composé oxygéné, on le placera un peu au delà de ce cône bleu, au commencement de la zone brillante; cette partie constitue le *feu de réduction*. — Pour oxyder ou *griller* les corps, on les chauffera à l'extrémité *d* de la couche extérieure, où il y a à la fois température élevée et excès d'air; c'est le *feu d'oxydation*.

On obtient des effets plus intenses en remplaçant l'air insufflé des poumons par un courant de gaz oxygène; on parvient alors à fondre les

corps les plus réfractaires, ainsi que nous le verrons à l'occasion du platine.

126. Moyen d'éteindre une flamme. — Quand on refroidit d'une manière quelconque les gaz qui brûlent dans une flamme, on peut faire cesser la combustion.

Si, par exemple, l'air est mélangé d'une trop forte quantité d'un gaz inerte comme l'acide carbonique, ce gaz prend pour lui une partie de la chaleur dégagée par la combustion, et on voit la bougie s'éteindre, bien que les animaux y puissent encore respirer.

L'insufflation d'une trop grande quantité d'air ou d'oxygène éteint de même une bougie, par suite de l'abaissement de température qui résulte de l'absorption d'une partie de la chaleur par le gaz en excès.

Davy a trouvé dans la conductibilité des toiles métalliques un moyen très-efficace pour refroidir les gaz combustibles d'une flamme et faire cesser leur combustion. Si on abaisse une toile métallique sur une flamme (*fig.* 83), on aperçoit à travers la toile un cône tronqué présentant les trois couches des flammes ordinaires, mais la lumière s'arrête sous la toile; les gaz et le carbone en excès traversent les mailles, mais leur température a été assez abaissée pour qu'ils ne brûlent plus. Ils n'ont cependant rien perdu de leurs propriétés, car si on approche une bougie allumée un peu au-dessus de la toile, ils s'enflamment de nouveau. La toile n'a donc fait que refroidir les gaz en disséminant sur toute sa surface la chaleur dégagée dans la combustion.



Fig. 83. — Effet des toiles métalliques.

Les toiles métalliques sont d'autant plus efficaces qu'elles sont à mailles plus serrées et d'un métal plus conducteur.

Davy a utilisé, vers 1815, cette importante propriété dans la construction de la *lampe de sûreté*, destinée à éclairer les mineurs, tout en prévenant l'explosion terrible du *feu grisou*.

127. Lampe de sûreté. — Elle se compose, comme le montre la figure 84, d'une lampe à huile A, dont la flamme est entourée d'une toile métallique B fixée sur le réservoir à huile par la cage C, qui la garantit de tout choc. Un fil de fer D recourbé traverse le réservoir et permet d'élever ou d'abaisser la mèche. Dès que le grisou se mêle à l'air, même en très-petite proportion, le mineur en est averti par l'augmentation du volume de la flamme. Quand le gaz forme le $\frac{1}{13}$ du volume de

l'air, tout le cylindre se remplit d'une flamme bleu pâle. Cette flamme devient éclatante quand ce gaz forme le $\frac{1}{6}$ de l'air, enfin il y a explosion et la flamme s'éteint quand le gaz forme le $\frac{1}{3}$ de l'atmosphère.

La lampe de Davy avait l'inconvénient de donner peu de lumière, l'éclat se trouvant considérablement affaibli par la toile métallique qui entoure la flamme. M. Combes a corrigé ce défaut tout en conservant les avantages du modèle primitif.

La flamme (*fig.* 85) est entourée d'un cylindre de cristal épais, surmonté d'une cheminée de cuivre destinée à activer le tirage, et garnie d'une toile métallique. Des ouvertures munies également de toiles métalliques permettent à l'air de pénétrer par la partie inférieure. Une spirale de platine est comme toujours suspendue dans la flamme.

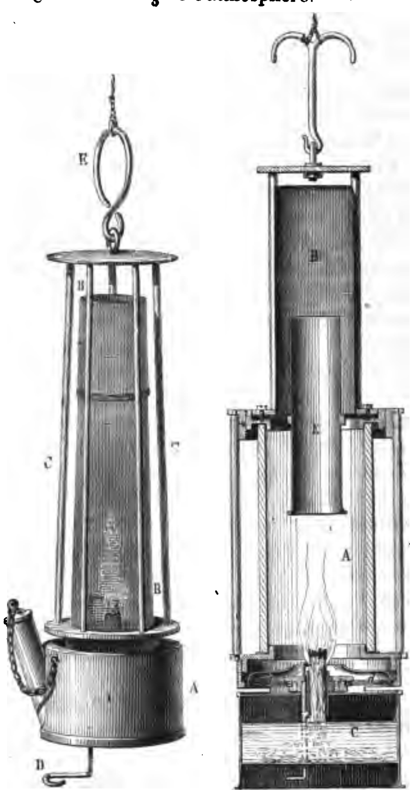


Fig. 84. Lampe de sûreté (modèle primitif).

Fig. 85. Lampe de sûreté (modèle Combes).

Les explosions peuvent être évitées grâce à l'emploi de ces appareils, mais comme les mineurs commettent souvent l'imprudence d'enlever la partie supérieure de leur lampe, on compte encore un grand nombre d'accidents. Les explosions ne seront complétement évitées que lorsqu'à l'usage des lampes de sûreté, se joindra l'habitude d'un bon système d'aérage capable d'assainir toute l'étendue des galeries.

CHAPITRE IV

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE. — AMMONIAQUE.

128. Composition. — L'azote forme avec l'oxygène cinq composés, dans lesquels nous pouvons trouver à la fois une vérification de la loi de Dalton ou loi des proportions multiples, et de la loi de Gay-Lussac ou loi des volumes.

Le protoxyde d'azote,	AzO,	est formé	de 14^{gr}	d'azote	pour 8^{gr}	d'oxygène.
Le bioxyde d'azote	AzO^2,	—	de 14	—	pour 16	—
L'acide azoteux,	AzO^3,	—	de 14	—	pour 24	—
L'acide hypoazotique,	AzO^4,	—	de 14	—	pour 32	—
L'acide azotique,	AzO^5,	—	de 14	—	pour 40	—

Quant à la composition en volumes :

2^{vol} d'azote,	en se combinant	avec	1^{vol}	d'oxygène,	donnent 2^{vol} de AzO.
2	—	—	2	—	donnent 4^{vol} de AzO^2.
2	—	—	3	—	vol. de vapeur inconnu.
2	—	—	4	—	donnent 4^{vol} de AzO^4.
2	—	—	5	—	vol. de vap. inconnu.

129. Propriétés générales. — Tous les composés de l'azote sont décomposables par la chaleur. Le plus stable est l'acide hypoazotique, qui ne se décompose qu'au rouge C'est ce qui explique pourquoi l'on trouve constamment l'acide hypoazotique dans les produits de la décomposition des autres composés de l'azote sous l'influence d'une chaleur peu intense. Les corps combustibles prennent de l'oxygène aux composés oxygénés de l'azote, soit à la température ordinaire, soit à une température plus élevée. L'hydrogène libre produit en réagissant sur eux à l'aide de la chaleur de l'eau et de l'azote; l'hydrogène à l'état naissant ou en présence de la mousse de platine forme de l'eau et de l'ammoniaque.

PROTOXYDE D'AZOTE (AzO)

Équiv. en poids = 22 Équiv. en vol. = 1^{vol}

Il a été découvert en 1772 par Priestley. H. Davy l'a appelé *gaz hilarant.*

130. Propriétés physiques. — Le protoxyde d'azote est un gaz incolore, inodore, d'une saveur légèrement sucrée.

Sa densité est 1,527; un litre de ce gaz pèse donc $1^{gr},293 \times 1,527 = 1^{gr},975$

L'eau dissout un peu plus de son volume de ce gaz à 0°. L'alcool en dissout 4 fois son volume.

Faraday a liquéfié le protoxyde d'azote à 0°, sous la pression de 30 atmosphères; le liquide obtenu bout à — 80°. Il se solidifie sous forme de masse neigeuse quand on l'évapore rapidement sous le récipient de la machine pneumatique.

121. Propriétés chimiques. — La chaleur seule suffit pour décomposer ce gaz. Si la température est peu élevée, on a la réaction :

$$4AzO = 3Az + AzO^4.$$

Si la température est celle du rouge on a la réaction :

$$AzO = Az + O.$$

Une bougie présentant quelques points incandescents se rallume dans le protoxyde d'azote, et y brûle avec éclat (*fig.* 86).

Les corps combustibles le décomposent au rouge, s'emparent de son oxygène et mettent l'azote en liberté; aussi les seuls corps qui puisssent brûler dans le protoxyde d'azote sont ceux dont la température est suffisante pour décomposer ce gaz; la combustion s'y fait alors avec plus d'activité que dans l'air, cela tient à ce que le volume de l'oxygène est dans le protoxyde d'azote moitié de celui de l'azote, tandis que dans l'air, il y a seulement $\frac{1}{5}$ d'oxygène; et aussi à ce que le protoxyde d'azote dégage de la chaleur en se décomposant, ainsi que l'ont constaté MM. Fabre et Silbermann.

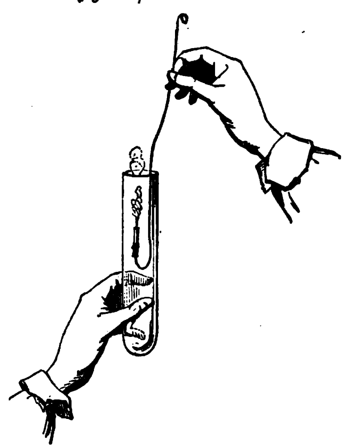


Fig. 86. — Bougie se rallumant dans le protoxyde d'azote.

Volumes égaux d'hydrogène et de protoxyde d'azote forment un mélange qui détone à l'approche d'une bougie ou par le passage d'une étincelle électrique.

$$AzO + H = HO + Az.$$

On peut produire avec ce gaz la combustion du charbon et celle du phosphore (*fig.* 87); quant à celle du soufre, elle ne réussit que si ce corps est bien enflammé. Le soufre mal allumé n'élève pas assez la température pour décomposer le protoxyde d'azote.

Remarque. — Les premières expériences que nous venons de citer per-

mettraient de confondre le protoxyde d'azote avec l'oxygène; mais la dernière montre que cette confusion n'est possible qu'à une *haute température*. A la *température ordinaire*, le protoxyde d'azote n'est pas décomposé par les corps avides d'oxygène; le *phosphore* n'y répand pas de fumées blanches, il n'y est pas lumineux dans l'obscurité. — Le caractère suivant permettra toujours de distinguer le protoxyde d'azote de l'oxygène : une bulle d'oxygène ou d'air pénétrant dans une éprouvette pleine de *bioxyde d'azote*, y produit des vapeurs rutilantes (**136**). Une bulle de protoxyde d'azote n'y produit aucun effet.

Le protoxyde d'azote n'entretenant pas les combustions lentes, ne peut pas entretenir la respiration : H. Davy a constaté que lorsqu'on le respire, il produit l'insensibilité, comme l'éther et le chloroforme. La difficulté d'avoir ce gaz bien privé d'acide hypoazotique ne permet de l'employer comme anesthésique qu'après s'être assuré de sa pureté.

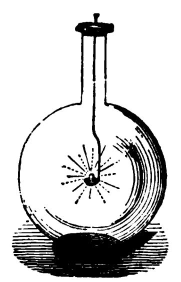




Fig. 87. — Combustion du charbon dans le protoxyde d'azote.



Fig. 88. Analyse du protoxyde d'azote.

132. Analyse. — Dans une cloche courbe (*fig.* 88) reposant sur le mercure et contenant un volume connu de protoxyde d'azote, on fait passer un fragment de sulfure de baryum. En chauffant à l'aide d'une lampe à alcool, on détermine la décomposition du gaz. L'oxygène entre en combinaison, et l'azote est mis en liberté. On constate, après le refroidissement, que le volume de l'azote est égal au volume du protoxyde employé.

Si de la densité du protoxyde.	1,522
on retranche celle de l'azote.	0,972
on obtient la demi-densité de l'oxygène.	0,555

Donc, 1 volume de protoxyde d'azote contient 1 volume d'azote et $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène condensés en un volume.

133. Préparation. — On chauffe de l'azotate d'ammoniaque dans

une cornue de verre (*fig.* 89) munie d'un tube à dégagement. Le sel fond d'abord, puis se décompose en eau et protoxyde d'azote; si le sel est pur, il ne doit rien rester dans la cornue.

$$AzH^4O, AzO^5 = 2AzO + 4HO.$$

Il faut avoir soin de ne pas chauffer trop rapidement, afin d'éviter une décomposition brusque et la transformation d'une partie du protoxyde d'azote en acide hypoazotique.

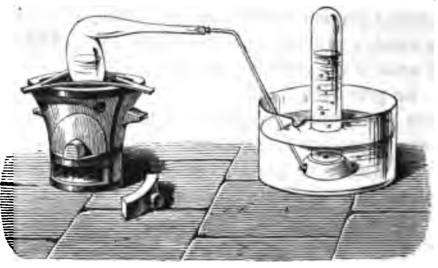


Fig. 89. — Préparation du protoxyde d'azote.

134. Applications. — Le protoxyde d'azote à l'état gazeux a été quelquefois employé comme anesthésique ; à l'état liquide, il est employé pour produire un froid plus intense que celui que donne l'acide carbonique solide. Avec un mélange de protoxyde d'azote liquide, d'acide carbonique solide et d'éther, on a pu dans le vide abaisser la température à 110° au-dessous de zéro et amener ainsi l'alcool à consistance sirupeuse.

BIOXYDE D'AZOTE (AzO^2)

Équiv. en poids = 30 Équiv. en vol. = 4^{vol}

Découvert par Hales, il a été étudié par Priestley, Davy et Gay-Lussac.

135. Propriétés physiques. — C'est un gaz incolore ; on ne peut connaître ni sa saveur, ni son odeur, parce qu'il se transforme, au contact de l'air, en acide hypoazotique.

Sa densité est 1,039; par suite un litre de bioxyde d'azote pèse $1^{gr},293 \times 1,039 = 1^{gr},353$.

Il est très-peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout guère que $\frac{1}{20}$ de son volume. Il n'a pu être ni liquéfié, ni solidifié.

136. Propriétés chimiques. — La chaleur le décompose, quoique moins facilement que le protoxyde :

$$2AzO^2 = Az + AzO^4.$$

Exposé à l'air, le bioxyde d'azote donne des *vapeurs rutilantes* : 4 volumes de bioxyde d'azote prennent 2 volumes d'oxygène :

$$AzO^2 + 2O = AzO^4.$$

Cette propriété est caractéristique; elle permet de reconnaître la pré

sence des traces de bioxyde d'azote, elle permet aussi de distinguer l'oxygène du protoxyde d'azote (**131**).

On sépare le protoxyde d'azote du bioxyde, en se fondant sur la propriété qu'ont les sels de protoxyde de fer d'absorber le bioxyde d'azote en se colorant en brun.



Fig. 90. — Combustion du phosphore dans le bioxyde d'azote.

Les combustibles qui dégagent en brûlant assez de chaleur pour décomposer le bioxyde d'azote, y brûlent avec plus d'éclat que dans l'air, parce qu'il y a $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène, et parce que le bioxyde d'azote dégage de la chaleur en se décomposant; mais il faut que la température soit plus élevée que lorsqu'il s'agit du protoxyde. Aussi le phosphore enflammé (*fig.* 90) y brûle toujours, mais il pourrait être fondu dans ce gaz sans s'enflammer.

Le charbon bien incandescent y brûle; mal allumé, il s'y éteint. Le soufre même bien enflammé s'y éteint.

L'hydrogène libre décompose le biozyde d'azote à une température peu élevée en donnant de l'eau et de l'azote. En présence de la mousse de platine, la réaction est plus complète; il se forme de l'eau et de l'ammoniaque.

$$AzO^2 + 5H = AzH^3 + 2HO.$$

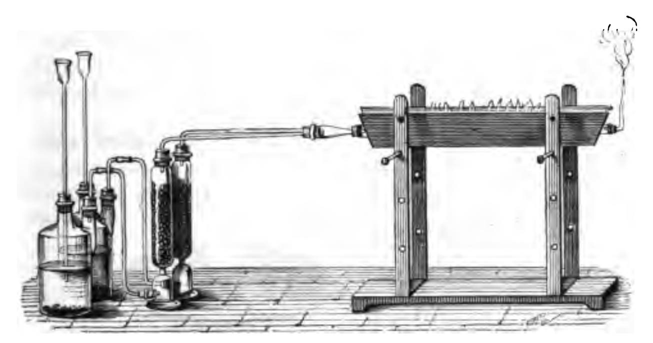


Fig. 91. — Production d'ammoniaque par le passage d'un mélange de bioxyde d'azote et d'hydrogène sur l'éponge de platine.

On fait l'expérience en plaçant, l'un à côté de l'autre (*fig* 91), un appareil à hydrogène et un appareil à bioxyde d'azote; les gaz desséchés passent ensemble sur de la mousse de platine légèrement chauffée; il se dé-

gage par l'extrémité des tubes de l'ammoniaque, ainsi qu'on peut le constater en approchant un papier de tournesol rouge : il bleuit immédiatement.

127. Analyse. — Elle se fait comme celle du protoxyde (*fig.* 92); il reste dans la cloche courbe la moitié du volume du gaz employé.

Si de la densité du bioxyde.	1,039
on retranche la moitié de la densité de l'azote.	0,486
On trouve la demi-densité de l'oxygène.	0,553

Donc, 1 volume de bioxyde contient $\frac{1}{2}$ volume d'azote et $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène sans contraction.

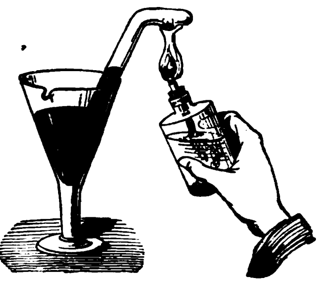


Fig. 92. — Analyse du bioxde d'azote.

128. Préparation. — On fait réagir à froid le cuivre sur l'acide azotique très-étendu. L'appareil se compose d'un flacon (*fig.* 93) tubulé dans lequel on introduit la tournure de cuivre (50 grammes, par exemple); on remplit le flacon aux deux tiers d'eau; puis on ferme le goulot avec un bouchon traversé par un tube droit, muni d'un entonnoir. La tubulure latérale porte le tube abducteur, qui se rend sur la cuve à eau.

On verse alors l'acide azotique (100 grammes environ) par l'entonnoir

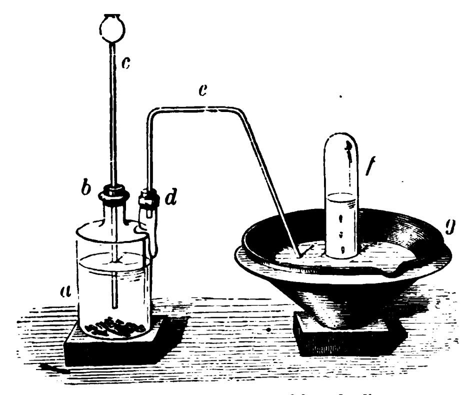


Fig. 93. — Préparation du bioxyde d'azote.

La réaction commence : une partie de l'acide est amené à l'état de

bioxyde, et le cuivre oxydé s'unit à l'acide non décomposé pour former de l'azotate de cuivre qui colore la liqueur en bleu.

$$3Cu + 4AzO^5,HO = AzO^2 + 3CuO,AzO^5 + 4HO.$$

Remarque. — Les premières bulles de bioxyde qui se dégagent se transforment en acide hypoazotique aux dépens de l'oxygène de l'air contenu dans le flacon. Cet acide se dissout; il en résulte un vide, et la pression extérieure fait monter le liquide dans le tube abducteur, en même temps qu'il s'abaisse dans le tube de sûreté; l'air rentre peu à peu par ce tube, apportant un peu d'oxygène qui est bientôt absorbé et beaucoup d'azote, de sorte que l'appareil finit par être plein de ce dernier gaz. A partir de ce moment, les vapeurs rutilantes cessent de se produire, et le dégagement commence. Il faut laisser perdre les premières bulles qui sont presque uniquement formées d'azote.

Le flacon dans lequel se produit le bioxyde d'azote doit-être maintenu froid afin d'éviter la formation d'un peu de protoxyde. En remplaçant le cuivre par le mercure, on éviterait complétement le protoxyde.

139. Application. — L'affinité du bioxyde d'azote pour l'oxygène est utilisée dans la préparation industrielle de l'acide sulfurique (204). On a employé cette même affinité pour détruire les miasmes épidémiques dans les hôpitaux.

ACIDE AZOTEUX (AzO^3)

Équiv. en poids = 38 Équiv. en vol. = »

140. Propriétés physiques. — Liquide bleu, bouillant à — 10° environ. Il se décompose, par la plus faible élévation de température, en bioxyde d'azote et acide hypoazotique :

$$2AzO^3 = AzO^2 + AzO^4.$$

141. Préparation. — Son extrême instabilité fait qu'on ne l'obtient presque jamais à l'état de pureté; on peut le préparer en faisant passer du bioxyde d'azote dans l'acide hypoazotique liquide à très-basse température.

ACIDE HYPOAZOTIQUE (AzO^4)

Équiv. en poids = 46 Équiv. en vol. = 4^{vol}

142. Propriétés physiques. — Liquide jaunâtre à 0°, jaune rougeâtre à 15°, rouge brun à 20°. Il bout à 22° en donnant des vapeurs rutilantes, dont la densité est 1,72. Bien débarrassé de toute humidité, et refroidi, il se solidifie à — 9° en cristaux incolores.

143. Propriétés chimiques. — C'est un liquide très-caustique, qui corrode la peau.

De tous les composés de l'azote, c'est celui qui résiste le mieux à l'action de la chaleur.

Il ne peut se combiner ni avec l'eau, ni avec les bases. En présence de la potasse, il se décompose en acide azoteux et acide azotique :

$$2AzO^4 + 2KO = KO,AzO^3 + KO,AzO^5.$$

En présence d'une petite quantité d'eau, il subit la même décomposition :

$$2AzO^4 = AzO^3 + AzO^5.$$

Dans cette expérience on voit apparaître deux couches : l'inférieure, bleue, est formée d'acide azoteux, mêlé d'acide hypoazotique non décomposé ; la supérieure est verte, c'est de l'acide azotique. Si on augmente la quantité d'eau avec du bioxyde d'azote, il ne se forme que de l'acide azotique et du bioxyde d'azote :

$$3AzO^4 + Aq = 2AzO^5,Aq + AzO^2.$$

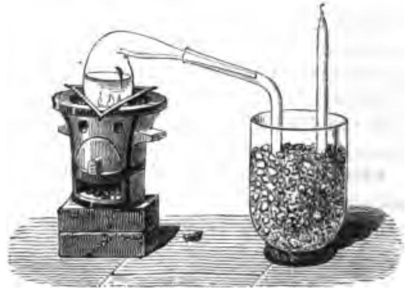


Fig. 94.
Préparation de l'acide hypoazotique.

144. Préparation. — On prépare ce corps en chauffant dans une cornue en verre vert (*fig.* 94) de l'azotate de plomb *parfaitement desséché*. Le sel se décompose en oxyde de plomb, qui reste dans la cornue, en oxygène qui se dégage et en acide hypoazotique, qui se condense dans un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant.

$$PbO,AzO^5 = AzO^4 + O + PbO.$$

ACIDE AZOTIQUE OU NITRIQUE (AzO^5)

Équiv. en poids = 54 Équiv. en vol. = »

145. Acide anhydre. — On ne peut enlever à l'acide azotique hydraté l'eau qu'il contient, sans le décomposer en même temps en acide hypoazotique et oxygène, aussi on a cru longtemps à l'impossibilité d'obtenir cet acide anhydre. Cependant M. H. Sainte-Claire Deville a réussi à l'isoler en faisant passer un courant très-lent de chlore sec sur de l'azotate d'argent desséché et chauffé à 60° environ dans un tube en U.

$$AgO,AzO^5 + Cl = AgCl + AzO^5 + O.$$

L'acide azotique anhydre se condense en cristaux incolores qui fondant à 29°, donnent un liquide bouillant à 47° et décomposable à 80°. Cet acide se décompose lentement, même à la température ordinaire.

ACIDE HYDRATÉ

146. Historique. — Il a été découvert en 1225 par Raymond Lulle, qui, en chauffant ensemble du nitre et de l'argile, obtenait à la fois de l'acide azotique et de l'acide hypoazotique. En 1784 Cavendish détermina sa composition. On le connaît dans le commerce sous le nom d'*eau-forte* ou d'*esprit-de-nitre*.

147. Propriétés physiques. — ACIDE MONOHYDRATÉ. — C'est un liquide incolore quand il est pur. Celui du commerce est ordinairement coloré en jaune par de l'acide hypoazotique. Sa densité est 1,52. Il bout à 86°, et se solidifie à — 50°. Sa formule est AzO^5, HO. Il contient 14 pour 100 d'eau.

ACIDE QUADRIHYDRATÉ. $AzO^5,4HO$. — Liquide incolore, d'une densité égale à 1,42; il bout à 123°, et renferme 40 pour 100 d'eau.

148. Propriétés chimiques. — L'acide azotique est un acide très-énergique, mais facilement décomposable, il corrode la peau en la colorant en jaune.

La lumière et la chaleur décomposent facilement l'acide monohydraté en oxygène et acide hypoazotique; l'acide à 4 équivalents d'eau résiste mieux. Quand on chauffe l'acide concentré, l'ébullition commence à 86°, mais il se produit en même temps de l'acide hypoazotique et de l'oxygène; l'eau provenant de l'acide décomposé s'unit à l'acide restant, et élève peu à peu son point d'ébullition. La température ne devient constante que lorsqu'elle a atteint 123°. Le liquide qui distille à partir de ce moment est de l'acide quadrihydraté.

Si l'on chauffe de l'acide très-étendu, l'ébullition commence à 100°, mais elle s'élève peu à peu jusqu'à 123°, pour demeurer fixe à cette température. Il a d'abord distillé de l'eau mêlée de quantités plus ou moins considérables d'acide, jusqu'à ce que le produit ait la composition de l'acide quadrihydraté.

149. Action des métalloïdes. — Tous les corps combustibles décomposent l'acide azotique.

L'hydrogène à l'état naissant décompose l'acide azotique à la température ordinaire, et donne de l'eau et de l'ammoniaque. La réaction peut s'exprimer par la formule suivante :

$$AzO^5 + 8H = AzH^3 + 5HO.$$

C'est ce qui se produit quand on verse un peu d'acide azotique dans un appareil ordinaire à hydrogène. Le dégagement du gaz se ralentit et peut

même s'arrêter si la quantité d'acide azotique ajoutée est suffisante. Il recommence dès que tout l'acide azotique a été décomposé. L'ammoniaque formée s'est alors uni à l'acide sulfurique pour former du sulfate d'ammoniaque qui reste en dissolution avec le sulfate de zinc.

Il se produit encore de l'ammoniaque quand l'hydrogène libre et les vapeurs d'acide azotique se rencontrent sur de l'éponge de platine légèrement chauffée.

Le soufre, le phosphore, l'arsenic, le carbone, et l'iode décomposent l'acide azotique et donnent les acides sulfurique, phosphorique, arsénique, carbonique et iodique. L'action est d'autant plus énergique que l'acide est plus concentré.

Le chlore, le brome et l'azote sont sans action.

150. Action des métaux. — Tous les métaux, à l'exception de l'or et du platine, décomposent l'acide azotique; mais l'action est moins énergique avec l'acide très-concentré qu'avec l'acide ordinaire. C'est le contraire de ce qui se passait avec les métalloïdes.

Si l'acide est au maximum de concentration, il n'agit que sur quelques métaux très-oxydables, parce que les azotates sont très-peu solubles dans l'acide concentré. — Mis en contact avec le fer, non-seulement il n'est pas attaqué, mais il fait perdre à ce métal la propriété d'attaquer l'acide étendu. Dans cet état, le fer est dit *passif*. Il redevient actif et attaque violemment l'acide étendu dès qu'on le touche avec une tige de cuivre.

L'acide du commerce, étendu de son volume d'eau, donne du bioxyde d'azote et des azotates avec les métaux qui ne décomposent pas l'eau en présence des acides. Cette réaction a été utilisée pour la préparation du bioxyde d'azote (**138**) :

$$3Cu + 4AzO^5 + n\,HO = AzO^2 + 3CuO,AzO^5 + n\,HO.$$

Si l'acide était trop étendu, il ne serait plus attaqué.

L'étain et l'antimoine se transforment en oxydes acides aux dépens de l'acide azotique, qui passe encore à l'état de bioxyde d'azote.

Les métaux qui décomposent l'eau à froid en présence des acides donnent du protoxyde d'azote, si l'acide est étendu de son volume d'eau :

$$4Zn + 5AzO^5 + n\,HO = 4ZnO,AzO^5 + n\,HO + AzO.$$

Si l'acide était très-étendu, il pourrait être partiellement réduit, par l'hydrogène naissant, à l'état d'ammoniaque, qui, s'unissant à l'acide non décomposé, donnerait de l'azotate d'ammoniaque.

151. Action sur les matières organiques. — L'acide azotique colore en jaune la soie et la laine. Cette propriété est utilisée en teinture.

Le coton, plongé pendant dix minutes dans l'acide monohydraté et froid, donne un produit très-inflammable; le *coton-poudre*, qui conserve l'aspect du coton ordinaire.

152. Synthèse. — On peut déterminer la composition de l'acide azo-

tique en faisant passer une série d'étincelles dans un mélange de 2 volumes d'azote et de 7 volumes d'oxygène, en présence de la potasse (*fig.* 95). A la fin de l'expérience, il ne reste que 2 volumes d'oxygène. L'acide est donc formé de 2 volumes d'azote pour 5 volumes d'oxygène.

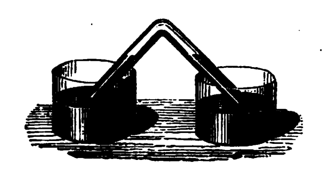
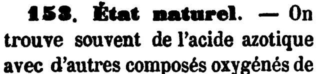


Fig. 95. — Synthèse de l'acide azotique (Cavendish).



153. État naturel. — On trouve souvent de l'acide azotique avec d'autres composés oxygénés de l'azote dans l'atmosphère, où ils se forment sous l'influence de l'électricité des nuages ; aussi les pluies d'orages contiennent-elles souvent de l'azotate d'ammoniaque.

Il existe dans la nature des azotates de potasse, de soude, de chaux et de magnésie, dont la production paraît due à l'oxydation par l'oxygène de l'air des matières organiques azotées ou des composés ammoniacaux en présence des terres poreuses et des bases alcalines.

154. Préparation. — Dans les *laboratoires*, on prépare l'acide azotique en chauffant dans une cornue de verre poids égaux de nitre et d'acide sulfurique concentré. L'acide azotique, volatil, à la température de l'expérience, est déplacé par l'acide sulfurique, qui l'est moins, et se dégage. On le recueille dans un ballon de verre refroidi par de l'eau, ainsi que l'indique la figure 96.



Fig. 96. — Préparation de l'acide azotique dans les laboratoires.

Comme dans cette réaction le sulfate, aussitôt formé, rencontre un excès d'acide et passe à l'état de bisulfate, il faut, si l'on veut décomposer complétement le nitre à une température peu élevée, mettre la quantité d'acide nécessaire à la transformation de la potasse en bisulfate :

$$KO, AzO^5 + 2SO^3, HO = AzO^5, HO + (KO, HO, 2SO^3).$$

Au commencement de l'opération on voit apparaître des vapeurs rutilantes, dues à ce que l'acide azotique, ne pouvant prendre l'eau qui lui est nécessaire et que l'excès d'acide sulfurique retient énergiquement, se décompose en oxygène et acide hypoazotique.

Vers la fin de l'opération, des vapeurs rutilantes se produisent encore; elles sont dues à ce que pour maintenir en fusion le bisulfate formé et et assurer ainsi le contact de l'acide sulfurique avec les dernières parties du nitrate, il faut chauffer à une température où l'acide nitrique monohydraté se décompose lui-même partiellement.

Dans l'*industrie*, où l'on n'a généralement pas besoin d'acide très-pur, on remplace l'azotate de potasse par l'azotate de soude, qui coûte moins cher et donne, à égalité de poids, plus d'acide azotique. On introduit dans

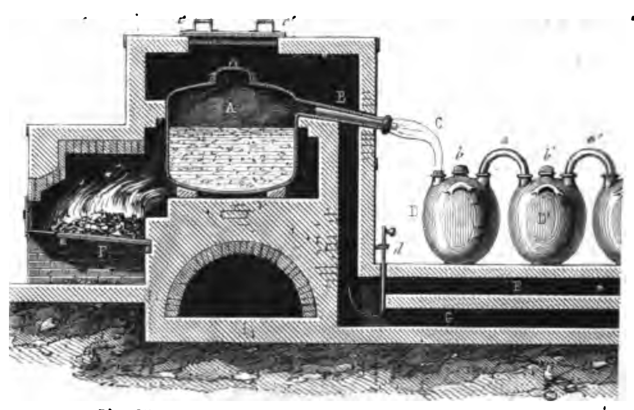


Fig. 97. — Préparation industrielle de l'acide nitrique.

une chaudière 350 kilogrammes d'azotate de soude avec 420 kilogrammes d'acide sulfurique du commerce (60° Baumé) *fig.* 97). On ferme la chaudière et l'on chauffe. Les vapeurs d'acide nitrique se dégagent par une tubulure latérale et se condensent dans des bouteilles ou *bonbonnes* de grès placées les unes à la suite des autres :

$$NaO, AzO^5 + 2SO^3, HO = AzO^5, HO + NaO, HO, 2SO^3.$$

Les proportions ci-dessus indiquées donnent 440 kilogrammes d'acide

nitrique ordinaire à 36° Baumé ; on n'en aurait obtenu que 370 kilogrammes avec le même poids d'azotate de potasse.

155. Purification. — L'acide nitrique du commerce contient d'ordinaire un peu d'acide chlorhydrique, parce que les azotates contiennent souvent des chlorures alcalins. On peut encore y trouver un peu d'acide sulfurique entraîné par l'acide azotique. Pour le purifier, on le soumet à la distillation après y avoir ajouté un ou deux centièmes d'azotate de plomb, qui donne avec l'acide chlorhydrique du chlorure de plomb et avec l'acidé sulfurique du sulfate de plomb. Pour chasser les vapeurs nitreuses on fait passer dans l'acide un courant d'acide carbonique.

156. Usages. — L'acide nitrique est employé dans l'industrie pour la préparation des azotates d'argent, de mercure, de plomb et de cuivre ; dans la fabrication de l'acide sulfurique et de l'acide oxalique; pour la gravure sur cuivre, la fabrication du coton-poudre et la teinture en jaune sur soie et sur laine.

Mêlé avec l'acide chlorhydrique, il forme l'eau régale qui dissout l'or et le platine.

GAZ AMMONIAC (AzH^3).

Équiv. en poids = 17 Équiv. en vol. = 4^{vol}

157. Historique. — Le gaz ammoniac a été préparé et étudié pour la première fois par Priestley ; Scheele a reconnu la nature de ses éléments ; Berthollet a fixé sa composition en 1785.

158. Propriétés physiques. — Ce gaz est incolore, d'une odeur vive et piquante, qui provoque les larmes ; il a une saveur âcre.

Sa densité est 0,596; par suite un litre de ce gaz pèse $1^{gr},293 \times 0,596 = 0^{gr},770$.

Il est excessivement soluble dans l'eau, qui en dissout 1000 fois son volume à 0°. A 15°, l'eau n'en dissout plus que 740 fois son volume. La dissolution chauffée perd tout son gaz avant d'avoir atteint 70° ; exposée dans le vide, elle abandonne également tout le gaz ammoniac.

On démontre son extrême solubilité en ouvrant sur l'eau une éprouvette qui a été remplie de ce gaz sur la cuve à mercure. L'eau se précipite dans l'éprouvette, et en brise souvent le sommet.

On peut encore faire l'expérience de la manière suivante : Un flacon A (*fig.* 98) rempli de gaz ammoniac sur la cuve à mercure a été bouché par un bon bouchon de liége traversé par un tube de verre effilé et fermé à son extrémité inférieure. Si on casse cette extrémité sous l'eau, on voit le liquide se précipiter dans le flacon en formant une gerbe et le remplir en quelques instants. — Un morceau de glace, mis dans une éprouvette pleine de gaz ammoniac, y fond rapidement, en absorbant le gaz.

La dissolution du gaz dans l'eau est appelée *ammoniaque* ou *alcali volatil*. Sa densité est 0,855. Cette dissolution est un caustique très-énergique; elle attaque la peau.

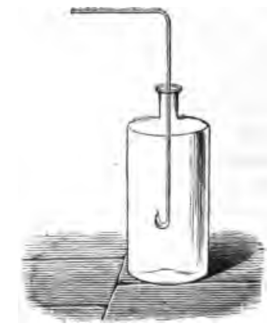
Le gaz ammoniac est absorbé par le chlorure d'argent, qui en peut dissoudre 320 fois son volume; il est également absorbé par le charbon, qui en prend 90 fois son volume, et par le chlorure de calcium.



Fig. 98.
Solubilité du gaz ammoniac.

Il a été liquéfié par M. Bussy à — 40°. Faraday l'a liquéfié à 10° sous la pression de $6\frac{1}{2}$ atmosphères. Pour répéter cette expérience, on place du chlorure d'argent dans un tube en verre vert recourbé et on lui fait absorber du gaz ammoniac, jusqu'à saturation. Le tube est ensuite fermé à la lampe et chauffé à 40° à l'une de ses extrémités, pendant que l'autre plonge dans la glace (*fig.* 99). Le gaz se liquéfie peu à peu, par suite de la pression qu'il exerce sur lui-même. On peut le solidifier en faisant évaporer ce liquide dans le vide; on obtient ainsi à — 80° une masse cristalline incolore, d'une faible odeur.


Fig. 99.
Liquéfaction du gaz ammoniac.


Fig. 100.—Combustion du gaz ammoniac dans l'oxygène ou dans le chlore.

159. Propriétés chimiques — Le gaz ammoniac est décomposé

par la chaleur. Pour que sa décomposition soit complète, on le fait passer à travers un tube de porcelaine rempli de fragments de même matière et chauffé au rouge vif. Il est également décomposé par une longue série d'étincelles électriques.

Action de l'oxygène. — Le gaz ammoniac ne brûle pas au contact d'une bougie allumée dans l'air; mais il brûle dans l'oxygène. Pour déterminer cette réaction, on fait arriver le gaz ammoniac par un tube effilé (*fig.* 100) dans un flacon plein d'oxygène, et on approche du jet une allumette enflammée; le gaz brûle immédiatement avec une flamme blanche.

$$AzH^3 + 3O = 3HO + Az.$$

Si l'on mélange 3 volumes d'oxygène et 4 volumes d'ammoniac dans un flacon, une bougie allumée ou une étincelle électrique y déterminent une forte détonation.

Dans cette réaction il se produit en même temps un peu d'azotate d'ammoniaque.

L'oxygène passant avec de l'ammoniac sur la mousse de platine produit de l'acide azotique :

$$AzH^3 + 8O = AzO^5, 3HO.$$

Le chlore agit sur le gaz ammoniac avec plus d'énergie encore que l'oxygène : si l'on fait arriver dans un flacon plein de chlore (*fig.* 100.) un tube effilé par lequel se dégage de l'ammoniaque, le jet s'enflamme spontanément et il se forme des fumées blanches de sel ammoniac.

$$4AzH^3 + 3Cl = Az + 3(AzH^3, HCl).$$

La même réaction se produit à froid entre les dissolutions de chlore et d'ammoniaque; mais, dans ce cas, s'il y a excès de chlore, il se forme un corps extrêmement détonant le *chlorure d'azote.*

Le brome et l'iode agissent d'une manière analogue.

Quand on opère sur l'iode on ajoute d'ordinaire un excès de ce corps et l'on obtient de l'iodure d'azote beaucoup moins dangereux que le chlorure d'azote, mais qui cependant détone encore par la plus légère agitation.

Le carbone chauffé au rouge dans un tube de porcelaine (*fig.* 101) décompose un courant de gaz ammoniac en donnant de l'hydrogène et de l'acide cyanhydrique qui se combine avec l'ammoniac non décomposé :

$$2AzH^3 + 2C = AzH^3, HC^2Az + 2H.$$

Le fer et le cuivre chauffés au rouge vif dans un tube de porcelaine traversé par un courant de gaz ammoniac (*fig.* 101) décomposent ce gaz en ses éléments et deviennent cassants. Le platine opère la même décomposition sans être altéré.

L'ammoniaque, dissolution de gaz ammoniac, possède les propriétés des dissolutions alcalines, elle verdit le sirop de violettes, et dissout le chlo-

rure d'argent et l'oxyde de cuivre. L'*eau céleste* s'obtient en versant un excès d'ammoniaque dans une dissolution d'un sel de cuivre.



Fig. 101. — Décomposition du gaz ammoniac par le charbon ou par le fer.

Versée sur de la planure de cuivre, au contact de l'air, elle en absorbe l'oxygène et donne de l'azotite de cuivre qui dissout la cellulose, la soie, etc.

160. Analyse. — Pour faire l'analyse du gaz ammoniac, on décompose 4 volumes de ce gaz dans l'eudiomètre à mercure, par une très-longue

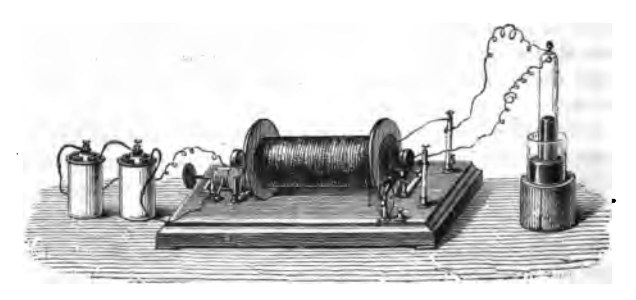


Fig. 102. — Décomposition du gaz ammoniac par une série d'étincelles.

série d'étincelles (*fig.* 102). Le volume devient double, c'est-à-dire égal à 8 volumes ; on ajoute alors 4 volumes d'oxygène et on excite l'étincelle.

Il ne reste après l'explosion que 3 volumes. Il a par conséquent disparu 9 volumes, formés de 6 volumes d'hydrogène et de 3 volumes d'oxygène Les trois volumes restant sont donc un mélange de 1 volume d'oxygène et de 2 volumes d'azote. On en conclut que le gaz ammoniac est formé de 2 volumes d'azote et de 6 volumes d'hydrogène condensés en 4 volumes.

161. Production. — On trouve de l'ammoniaque ou plutôt de l'azotate d'ammoniaque dans les pluies d'orage; on en rencontre dans la rouille que produit le fer en s'oxydant au contact de l'air humide; enfin il s'en produit dans l'action du fer et du zinc sur l'acide azotique très-étendu, dans la décomposition de l'urine et des matières organiques azotées et dans la distillation de la houille pour le gaz de l'éclairage.

162. Préparation. — On prépare le gaz ammoniac en chauffant dans un ballon de verre A un mélange intime de chlorhydrate d'ammoniaque

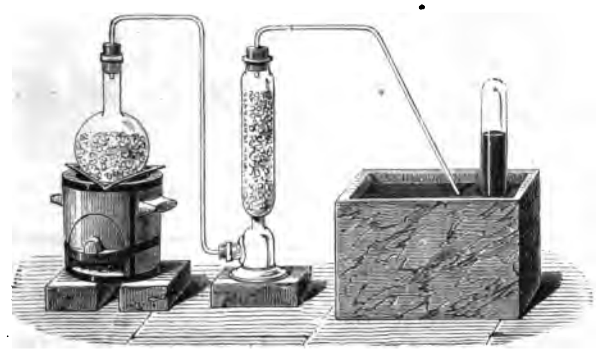


Fig. 103. — Préparation du gaz ammoniac.

et de chaux vive (*fig.* 103). La chaux met l'ammoniac en liberté et forme avec l'acide chlorhydrique de l'eau et du chlorure de calcium.

$$AzH^3, HCl + CaO = AzH^3 + CaCl + HO.$$

Le chlorure de calcium s'unit à la chaux en excès pour former un oxychlorure CaO, CaCl qui n'absorbe pas le gaz ammoniac, tandis que le chlorure CaCl l'absorberait.

Pour dessécher le gaz ammoniac, on le fait passer sur des fragments de potasse, et on le recueille dans une éprouvette C sur le mercure.

La dissolution ammoniacale s'obtient en faisant arriver le gaz dans un appareil de Woulf, dont les flacons (*fig.* 104) sont à moitié remplis d'eau. Il faut avoir soin de faire plonger jusqu'au fond les tubes qui amènent le gaz, parce que la dissolution, étant plus légère que l'eau, monte à la surface, tandis que le liquide moins saturé redescend.

On emploie ordinairement pour cette préparation du sulfate d'ammoniaque et de la chaux éteinte :

$$AzH^3, HO, SO^3 + CaO = AzH^3 + CaO, SO^3 + HO.$$

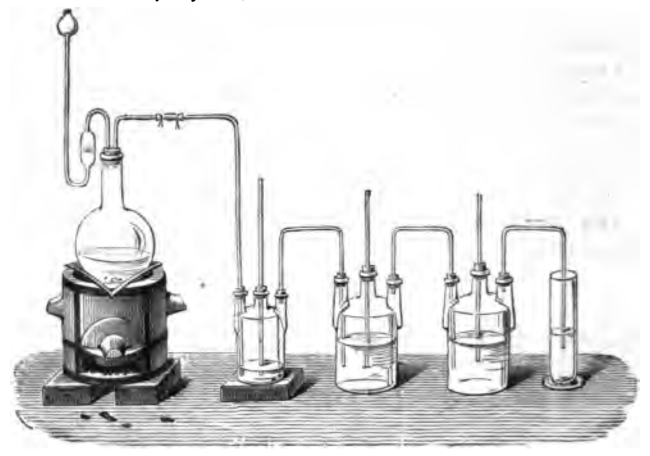


Fig. 104. — Préparation de la dissolution ammoniacale.

Dans l'industrie, on prépare cette dissolution en chauffant avec de la chaux les eaux ammoniacales qui se condensent dans la distillation de la houille ou qui proviennent de l'épuration du gaz de l'éclairage. On traite de la même façon les urines putréfiées.

163. Usages. — L'ammoniaque est employée dans les laboratoires comme réactif alcalin ; elle sert dans l'industrie pour produire de grands froids (appareil Carré) ; elle est utilisée en médecine contre les piqûres de guêpe, de cousin, contre les morsures de vipères, etc.

CHAPITRE V

PHOSPHORE ET SES COMPOSÉS. — ARSENIC.

PHOSPHORE (Ph)

Équiv. en poids = 31 Équiv. en vol. = 1[vol]

164. Historique. — Le phosphore a été découvert en 1669 par Brandt, alchimiste de Hambourg, qui le retira de l'urine. Son procédé, tenu secret,

fut retrouvé en 1674 par Kunckel, puis publié en France. En 1769, Gahn constata la présence de l'acide phosphorique dans les os, et Scheele imagina le procédé que l'on suit encore aujourd'hui pour en retirer le phosphore.

165. Propriétés physiques. — Le phosphore est un corps solide, d'une odeur qui rappelle un peu celle de l'ail ; il est incolore ou légèrement ambré, transparent, flexible quand il vient d'être fondu, facilement rayé par l'ongle.

Sa densité est 1,83. — Il est lumineux dans l'obscurité.

Il fond à 44°,2 et bout à 290°. On peut le distiller dans un courant d'hydrogène ou d'azote.

Insoluble dans l'eau, il se dissout un peu dans l'alcool et dans l'éther ; il est très-soluble dans les huiles essentielles et surtout dans le sulfure de carbone. Conservé sous l'eau, il se recouvre d'une poussière blanche formée par des cristaux microscopiques de phosphore. Le phosphore cristallise en dodécaèdres réguliers par l'évaporation de sa dissolution dans le sulfure de carbone

166. Phosphorescence. — La phosphorescence consiste en une sorte de lueur bleuâtre, que le phosphore présente toutes les fois qu'il s'oxyde dans l'air ; on a pensé pendant longtemps qu'elle était intimement liée à l'oxydation, mais on a cru reconnaître depuis qu'elle en est indépendante, car le phosphore luit, non-seulement dans l'air, mais encore dans l'azote, dans l'hydrogène, et même dans le vide barométrique. La phosphorescence dure jusqu'à ce que l'espace soit saturé de vapeur de phosphore. L'azote est celui de tous les gaz où elle est le plus remarquable.

La phosphorescence ne tient pas non plus à la vaporisation, car le phosphore ne luit pas dans l'oxygène à la pression ordinaire, au-dessous de 30°, bien qu'il s'y réduise en vapeur ; mais le mélange d'oxygène et de vapeur de phosphore, introduit dans l'azote ou dans l'air, devient phosphorescent.

Un grand nombre de corps, comme le bicarbure d'hydrogène, l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine, mêlés à l'air, empêchent le phosphore d'y devenir phosphorescent, et même de s'y oxyder

167. Modifications moléculaires. — Le phosphore est susceptible de plusieurs modifications moléculaires.

Quand il est très-pur et qu'après l'avoir chauffé à 70° on le refroidit brusquement, il devient noir ; c'est le *phosphore noir* de Thénard.

Il se transforme en *phosphore rouge* ou *phosphore amorphe* quand on l'expose à la lumière solaire ou à l'action de la chaleur. La lumière ne produit cette modification qu'à la surface des bâtons de phosphore. M. Schrœtter transforme à peu près complétement en phosphore rouge le phosphore ordinaire, en maintenant celui-ci pendant plusieurs jours

en vase clos, entre 230° et 240°. Le phosphore non modifié est enlevé par le sulfure de carbone ou par une dissolution alcaline bouillante.

168. Tableau comparatif des propriétés du phosphore rouge et du phosphore ordinaire :

PHOSPHORE ROUGE.	PHOSPHORE ORDINAIRE.
Couleur rouge violacée,	Couleur ambrée,
Amorphe,	Cristallisé en dodécaèdres rhomboïdaux,
Densité = 1,96,	Densité = 1,83,
Insoluble dans le sulfure de carbone,	Soluble dans le sulfure de carbone,
Non phosphorescent,	Phosphorescent,
Très-lentement altérable dans l'air,	S'altère rapidement à l'air,
Inflammable à 260°,	Inflammable à 60°,
Se combine avec le soufre à 250°	Se combine avec le soufre à 111°,
Attaqué très-faiblement à chaud par l'acide azotique,	Attaqué violemment par l'acide azotique,
Non délétère.	Poison dangereux.

169. Action des différents corps. — *Action de l'air.* — Dans l'air sec et froid, le phosphore donne de l'acide phosphoreux anhydre. Dans l'air humide, il donne encore de l'acide phosphoreux, mais avec un peu d'acide phosphorique, et des fumées blanches lumineuses dans l'obscurité, que M. Schonbein croit être de l'azotite d'ammoniaque.

Le phosphore enflammé au contact de l'air brûle avec une flamme brillante (*fig.* 105) en donnant de l'acide phosphorique anhydre sous forme de neige blanche.

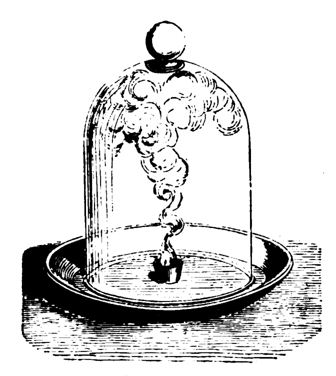


Fig. 105. — Combustion du phosphore dans l'air.



Fig. 106. — Combustion du phosphore dans le chlore.

Action de l'oxygène. — Dans l'oxygène pur, à la pression ordinaire, il ne se produit rien au-dessous de 30°. Si l'on diminue la pression, il se forme de l'acide phosphoreux PhO^3. Au-dessus de 30°, le phosphore s'enflamme dans l'oxygène, et donne l'acide phosphorique PhO^5.

Action du chlore. — Le phosphore plongé dans un flacon plein de chlore (*fig.* 106), s'enflamme spontanément; il forme alors un protochlorure, $PhCl^3$, ou un perchlorure, $PhCl^5$, suivant que le phosphore ou le chlore sont en excès.

Le *brome* et l'*iode* agissent d'une manière analogue.

L'*acide azotique* concentré est violemment attaqué par le phosphore, et donne de l'acide phosphorique. $PhO^5,3HO$, en même temps qu'un mélange d'azote et de protoxyde d'azote. Quand l'acide est étendu, la réaction se fait tranquillement, et l'on a de l'acide phosphorique et du bioxyde d'azote :

$$3Ph + 5(AzO^5,2HO) = 3(PhO^5,3HO) + 5AzO^2 + HO.$$

Action des alcalis. — Le phosphore chauffé avec une dissolution bouillante de potasse ou de soude caustique, donne du phosphure d'hydrogène et un hypophosphite alcalin.

170. État naturel. — Le phosphore existe dans la nature principalement à l'état de phosphate de chaux, que l'agriculture utilise, et à l'état de phosphate de fer, de plomb ou de magnésie. On en trouve dans les os, le cerveau, l'urine, et dans la laitance des poissons.

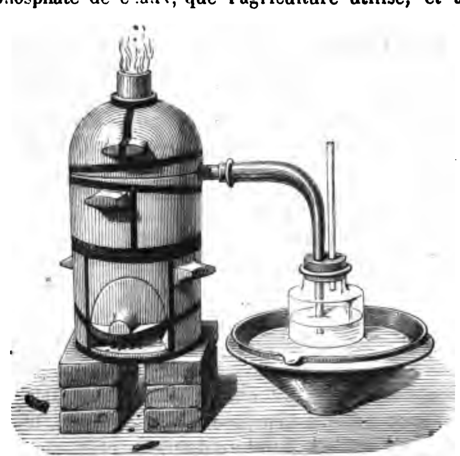


Fig. 107. — Préparation du phosphore.

171. Préparation. — On prend des os de bœuf ou de mouton, que l'on a préalablement calcinés, pour détruire la matière organique; ils sont formés d'environ 80 de phosphate de chaux, 17 de carbonate de chaux et 3 de sable et argile. Ces os pulvérisés sont traités à froid par leur poids d'acide sulfurique concentré, additionné de 5 fois son poids d'eau. Au bout de 24 heures, tout le carbonate a été décomposé et le phosphate tribasique de chaux est devenu phosphate acide en vertu de la réaction suivante :

$$3CaO, PhO^5 + 2SO^3HO = CaO,2HO,PhO^5 + 2CaO,SO^3.$$

Le sulfate se sépare par filtration. On mêle le phosphate acide, concentré à consistance sirupeuse, avec 1/5 de son poids de charbon, et on chauffe le mélange jusqu'au rouge sombre. Il se dégage pendant cette

opération de l'eau et de l'acide sulfureux provenant de l'action du charbon sur l'acide sulfurique en excès. La masse sèche est alors placée dans une cornue en grès qu'on chauffe au rouge vif (*fig.* 107). Il se dégage de la vapeur d'eau, puis de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone provenant de l'action de l'eau *basique* sur le charbon, et enfin un peu de phosphure d'hydrogène au moment où le phosphore commence à se volatiliser. La réaction est la suivante :

$$3(CaO, PhO^5) + 10C = 10CO + 3CaO, PhO^5 + 2Ph.$$

Les os donnent ordinairement 8 à 9 pour 100 de phosphore; on peut, dans des opérations bien conduites, en retirer jusqu'à 11 pour 100, c'est-à-dire à peu près la quantité théorique qui résulte de la formule précédente.

Pour séparer le phosphore ainsi obtenu du charbon et des autres impuretés entraînées, on le met dans une peau de chamois et on le force par pression à filtrer sous l'eau à 50°.

Pour l'avoir en bâtons, on le fait pénétrer par aspiration dans des tubes de verre légèrement coniques, puis on le refroidit brusquement. Le phosphore solide sort alors facilement du tube.

172. Usages. — On fabrique annuellement en France 60,000 kilogr. de phosphore ordinaire et 2,000 kilogr. de phosphore amorphe.

La fabrication des allumettes en emploie 36,000 kilogr.

Allumettes à phosphore ordinaire. — Les allumettes, préalablement soufrées par un bout, sont légèrement plongées dans la composition suivante :

Phosphore.	25
Colle forte.	20
Eau.	45
Sable fin.	20
Ocre.	5
Vermillon ou bleu de Prusse. .	1

Les allumettes ainsi préparées sont ensuite desséchées à l'étuve.

On remplace quelquefois par de la stéarine le soufre qui donne en brûlant de l'acide sulfureux, à odeur désagréable; il faut alors ajouter un peu de chlorate de potasse à la pâte pour faciliter la combustion.

Les allumettes à *phosphore amorphe*, préalablement soufrées, sont recouvertes d'une pâte formée de :

Chlorate de potasse.	6
Sulfure d'antimoine.	3
Colle forte.	1

Le carton sur lequel on doit les frotter, et qui seul est phosphoré, est enduit de la composition suivante :

Phosphore amorphe.	10
Bioxyde de manganèse ou sulfure d'antimoine. . .	8
Colle forte.	6

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE

173. Le phosphore forme avec l'oxygène trois composés bien définis :

L'acide phosphorique. . . . . PhO^5
L'acide phosphoreux. . . . . PhO^3
L'acide hypophosphoreux . . . . PhO

L'acide *hypophosphoreux* se produit quand on chauffe du phosphore avec un alcali (**169**).

L'acide *phosphoreux* prend naissance quand le phosphore se trouve exposé à froid à l'action de l'air ou l'oxygène raréfié.

Ces deux acides sont très-avides d'oxygène ; ils réduisent les sels d'argent et de mercure et passent à l'état d'acide phosphorique.

L'acide phosphorique est le seul que nous devons étudier avec détail.

ACIDE PHOSPHORIQUE (PhO^5)

Équiv. en poids = 71   Équiv. en vol. = »

Il existe à l'état anhydre ou combiné avec 1, 2 ou 3 équivalents d'eau.

174. Acide anhydre. — Anhydre, il est blanc, pulvérulent, semblable à de la neige. Il se volatilise au rouge

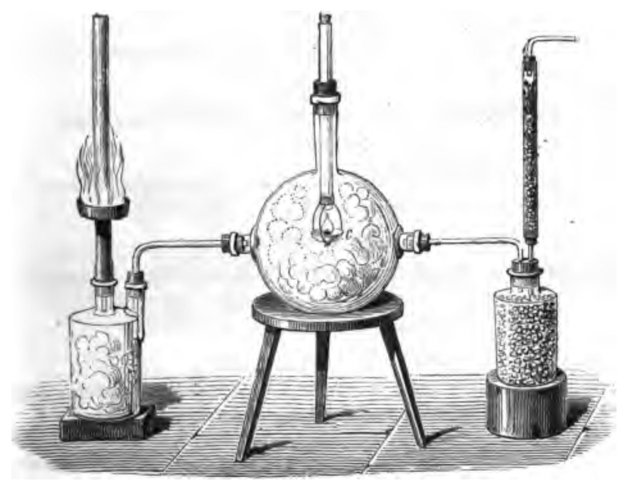


Fig. 108. — Préparation de l'acide phosphorique anhydre.

Il est très-avide d'eau et produit au contact de ce liquide un sifflement

aigu. Une fois hydraté, il garde toujours au moins un équivalent d'eau. On l'emploie principalement pour dessécher le gaz.

175. Préparation. — Dans les laboratoires, on en prépare de petites quantités en recouvrant d'une cloche bien sèche un fragment de phosphore enflammé contenu dans une coupelle de terre (*fig.* 105).

Pour l'obtenir en grand, en emploie un ballon ou une cloche à deux tubulures latérales (*fig.* 108). Par l'une des tubulures, pénètre de l'air bien desséché, par l'autre l'acide phosphorique entraîné va se condenser dans un flacon sec et froid. Le phosphore est introduit par un tube de verre qui porte à sa partie inférieure un petit creuset. On l'enflamme à l'aide d'un fer rouge.

COMBINAISONS DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE AVEC L'EAU

176. Composition. — Acides polybasiques. — L'acide phosphorique forme avec l'eau trois composés qui ne sont pas simplement des états d'hydratation différents d'un même acide, mais trois acides complétement distincts par leurs propriétés et par la composition des sels qu'ils peuvent produire ; ce sont :

L'acide *phosphorique monohydrate* ou acide *métaphosphorique :*

$$PhO^5,HO\ ;$$

L'acide *phosphorique bihydraté* ou acide *pyrophosphorique :*

$$PhO^5,2HO\ ;$$

L'acide *phosphorique trihydraté* ou acide *phosphorique ordinaire :*

$$PhO^5 3HO.$$

Le premier de ces acides ne forme qu'une seule espèce de sels, les *métaphosphates ;* ainsi avec la soude il forme le composé

$$NaO,\ PhO^5.$$

Le second forme des sels appelés *pyrophosphates*, dont la formule est :

$$2NaO,PhO^5$$
$$\text{ou } NaO,HO,PhO^5.$$

L'équivalent d'eau joue ici le rôle de base.

L'acide phosphorique ordinaire forme des sels appelés *phosphates ordinaires* et dont la formule est toujours l'une des trois suivantes :

$$3NaO,PhO^5\ ;$$
$$2NaO,HO,PhO^5$$
$$\text{ou } NaO,2HO,PhO^5.$$

Un ou deux équivalents d'eau peuvent dans ce cas jouer le rôle de base.

177. Caractères distinctifs. — On distingue ces trois acides à l'aide des réactions suivantes :

L'acide *métaphosphorique* coagule l'albumine et donne un précipité blanc avec le chlorure de baryum ; tandis que les deux autres acides ne coagulent pas l'albumine et ne donnent pas de précipité avec les sels de baryte.

Pour distinguer ces deux derniers, on a recours à ce caractère que les *phosphates ordinaires* solubles précipitent en jaune les sels d'argent, tandis que les *pyrophosphates* donnent dans les mêmes conditions un précipité blanc.

178. Préparation de l'acide métaphosphorique. — On prépare l'acide *métaphosphorique :* 1° en mettant l'acide anhydre en contact avec de l'eau ; 2° en calcinant au rouge le phosphate d'ammoniaque du commerce :

$$2AzH^4O,HO,PhO^5 = HO,PhO^5 + 2Az,H^3 + 2HO.$$

L'acide métaphosphorique est incolore, incristallisable, il a l'aspect vitreux et est très-soluble dans l'eau.

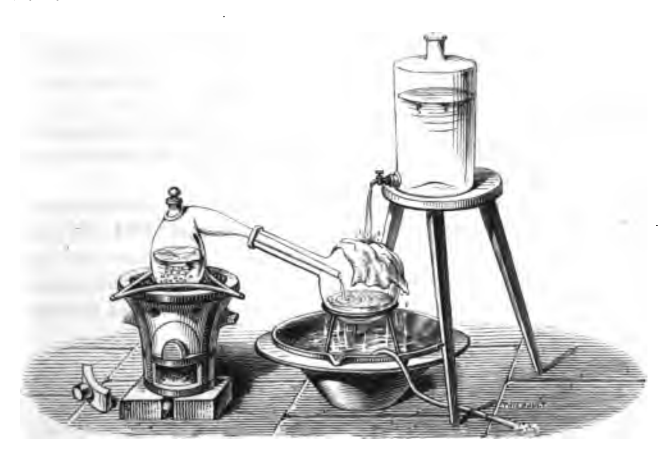


Fig. 109. — Préparation de l'acide phosphorique ordinaire.

179. Acide pyrophosphorique. — Pour préparer l'acide *pyrophosphorique*, on traite par l'acide sulfhydrique le pyrophosphate de plomb :

$$2PbO, PhO^5 + 2HS = 2PbS + 2HOPhO^5\ ^*.$$

* Pour obtenir ce pyrophosphate, on calcine d'abord le phosphate de soude du commerce ($2NaO,HO,PhO^5 + 24HO$), puis on redissout le pyrophosphate formé

L'acide ainsi obtenu cristallise par évaporation, quoique difficilement.

180. Acide phosphorique ordinaire. — L'acide *phosphorique* ordinaire s'obtient en chauffant dans une cornue de verre du phosphore avec environ quinze fois son poids d'acide azotique à 20° Baumé (*fig.* 109). Il se produit de l'acide phosphorique qui reste dans la cornue, et du bioxyde d'azote qui entraîne un peu d'acide azotique. Ce liquide entraîné est recueilli dans le ballon refroidi, on le reverse de temps en temps dans la cornue. On chauffe ainsi jusqu'à ce que tout le phosphore ait disparu. On évapore jusqu'à 200° le produit dans un vase de verre.

Cet acide est très-soluble dans l'eau, il cristallise facilement en prismes droits, à base rhombe. Chauffé au rouge vif, il abandonne 2 équivalents d'eau et devient vitreux.

PHOSPHURES D'HYDROGÈNE.

181. Composition. — Le phosphore forme avec l'hydrogène trois composés :

Un phosphure gazeux, PhH^3,
Un phosphure liquide, PhH^2,
Un phosphure solide, Ph^2H.

Le phosphure *solide* Ph^2H, découvert par M. Leverrier, est un corps jaune insoluble dans l'eau, il prend naissance quand le phosphure liquide se décompose (**183**).

Le phosphure *liquide* PhH^2, étudié par M. Paul Thénard, se produit dans la plupart des réactions qui donnent le phosphure gazeux (**184**). On peut le recueillir en faisant passer le mélange des deux phosphures dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant. C'est un liquide spontanément inflammable et qui communique cette propriété à tous les gaz combustibles.

PHOSPHURE GAZEUX (PhH^3)

Équiv. en poids = 34 Équiv. en vol. = 4vo

Ce gaz a été découvert en 1793 par Gengembre

182. Propriétés physiques. — C'est un gaz incolore d'une odeur alliacée. Sa densité est 1,185 ; par suite, un litre pèse 1,540. Il est peu soluble dans l'eau, il se dissout mieux dans l'alcool et dans l'éther.

183. Propriétés chimiques. — Ce gaz pur n'est inflammable à l'air qu'à 100°. Il s'enflamme spontanément à la température ordinaire.

$2NaO,PhO^5$, et on le traite par l'acétate de plomb. Il se forme de l'acétate de soude soluble et du pyrophosphate de plomb insoluble.

quand il contient un peu de vapeur de phosphure liquide (*fig.* 110), et donne alors une couronne de fumée blanche d'acide phosphorique.

$$PhH^3 + 8O = PhO^5 + 3HO.$$

Le gaz spontanément inflammable à la température ordinaire perd avec le temps cette propriété par suite de la décomposition du phosphure liquide en phosphure gazeux et phosphure solide jaune; ce dernier se dépose sur les parois de l'éprouvette,

$$5PhH^2 = Ph^2H + 3PhH^3;$$

des traces d'huile de naphte, d'acide chlorhydrique, d'hydrogène sulfuré ou de gaz oléfiant déterminent immédiatement ce dédoublement.

Le phosphure d'hydrogène gazeux réduit les dissolutions des sels de cuivre et d'argent. Cette propriété permet de séparer le phosphure qui se trouve mélangé avec l'hydrogène; le phosphure est absorbé, l'hydrogène reste.

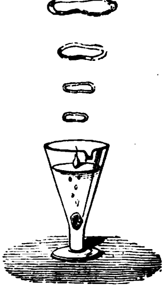


Fig. 110.—Phosphure d'hydrogène.

184. Préparation. — I. On prépare le phosphure d'hydrogène ***spontanément inflammable :***

1° En chauffant dans un ballon de verre des boulettes faites avec de la chaux éteinte, un peu d'eau et un petit fragment de phosphore (*fig.* **111**). Le ballon doit être presque plein de ces boulettes; on achève de

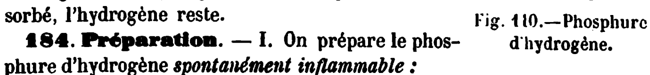


Fig. — 111. — Préparation du phosphure d'hydrogène spontanément inflammable.

le remplir avec de la chaux éteinte. Les premières bulles s'enflamment dans le ballon. On attend que l'inflammation ne se produise plus qu'à l'ex-

trémité du tube abducteur, on le plonge alors dans l'eau et on recueille le phosphure dans des éprouvettes; la réaction est la suivante :

$$4Ph + 3CaO + 9HO = PhH^3 + 3(CaO,2HO,PhO).$$

Il se produit toujours en même temps un peu d'hydrogène libre, grâce à ce que les hypophosphites se transforment en phosphates au contact de l'eau et des bases à une température peu élevée, comme l'indique la formule suivante ;

$$CaO,2HO,PhO + 2CaO,HO = 3CaO,PhO^5 + 4H.$$

2° On prépare encore ce gaz en mettant du ***phosphure de chaux*** au contact de l'eau, soit dans un verre ordinaire, soit dans un flacon à deux tubulures. Ce ***phosphure de chaux*** est un mélange de phosphate de chaux et de phosphure de calcium, Ca^2Ph. On l'obtient en faisant passer du phosphore en vapeur sur de la chaux vive chauffée au rouge dans un tube de verre ou dans un creuset.

II. On prépare le phosphure ***non spontanément inflammable*** en mettant ce même phosphure de chaux en contact, non plus seulement avec de l'eau, mais avec de l'acide chlorhydrique dans un flacon à deux tubulures, (*fig.* 112), dont l'une est munie d'un tube à dégagement, et l'autre porte un tube large par lequel on projette des fragments de phosphure. Un courant d'acide carbonique a d'abord servi à chasser l'air du flacon.

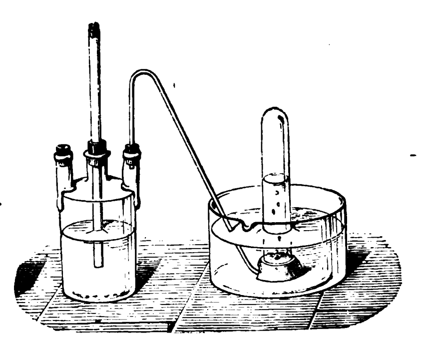


Fig. 112. — Préparation du phosphure d'hydrogène non spontanément inflammable.

La réaction donne du phosphure liquide, qui se décompose au contact de l'acide chlorhydrique, en phosphure gazeux et phosphure solide :

$$PhCa^2 + 2HCl = PhH^2 + 2CaCl.$$
$$5PhH^2 = 3PhH^3 + Ph^2H.$$

ARSENIC (As)

Équiv. en poids = 75 Équiv. en vol. = 1^{vol}

Nous n'étudierons ici l'arsenic et ses principaux composés que pour montrer les analogies que ce corps présente avec le phosphore.

185. Propriétés physiques.— C'est un corps solide, gris d'acier, cassant, cristallisant en rhomboèdres. Sa densité est 5,63. Il se volatilise au rouge sombre sans entrer en fusion. La densité de sa vapeur est 10,37.

186. Propriétés chimiques.— L'arsenic perd son éclat et noircit au contact de l'air à la température ordinaire. A une température élevée, il se combine avec l'oxygène, et donne de l'acide arsénieux, AsO^3. — Projeté en poudre dans le chlore, il brûle avec éclat en donnant $AsCl^3$.

L'acide azotique le transforme d'abord en acide arsénieux AsO^3, puis en acide arsénique, AsO^5.

Projeté sur des charbons, il se volatilise en répandant une odeur d'ail caractéristique.

187. Acide arsénieux. — C'est un corps solide blanc, très-vénéneux ; il perfore les parois de l'estomac. — Pour combattre l'empoisonnement, il faut d'abord provoquer des vomissements, de manière à expulser la plus grande partie du poison. On fait ensuite prendre du sesquioxyde de fer hydraté ou de la magnésie caustique en suspension dans l'eau. Ces bases neutralisent l'acide et forment avec lui des sels insolubles.

On peut déceler la présence de l'arsenic par l'action de l'hydrogène naissant, qui décompose l'acide arsénieux, et s'unissant à l'arsenic réduit donne de l'arséniure d'hydrogène.

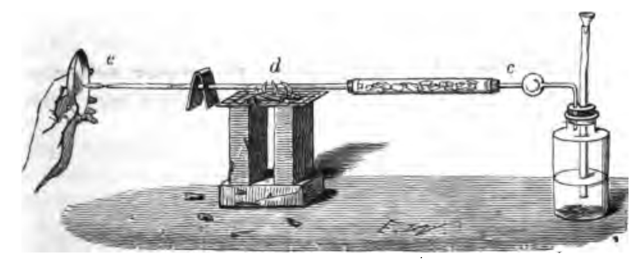
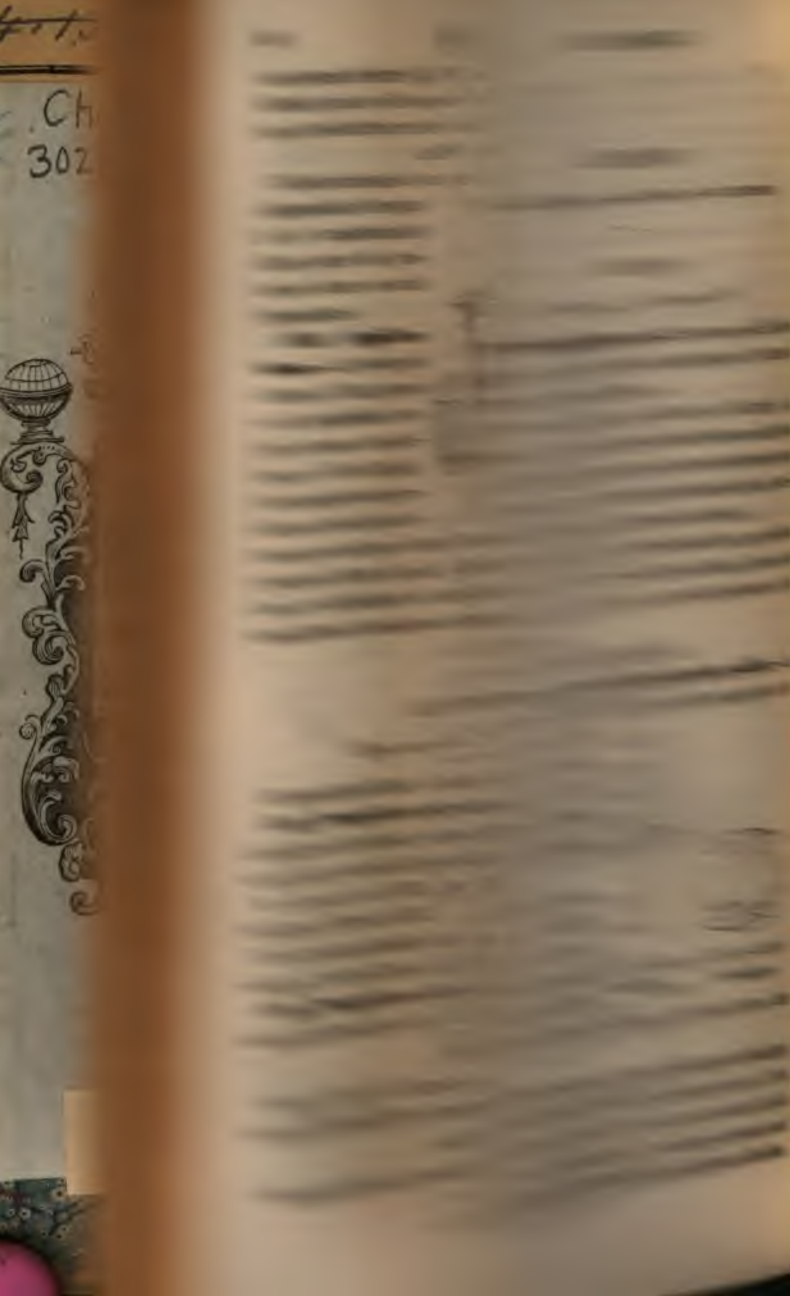


Fig. 113. — Appareil de Marsh.

Ce gaz se produit chaque fois que, dans un appareil à hydrogène *a* on verse un peu d'acide arsénieux ou d'acide arsénique. Si on fait alors passer le gaz qui se dégage à travers un tube *d* effilé à son extrémité (*appareil de Marsh*, *fig.* 113), on voit, en chauffant une partie du tube, apparaître un peu au delà un *anneau miroitant d'arsenic* métallique. Si on allume le gaz à l'extrémité *e* du tube, on y reconnaît la présence de l'arsenic en écrasant la flamme avec une soucoupe de porcelaine : celle-ci se recouvre de taches noires brillantes.



à la température ordinaire, ces aiguilles s'altèrent pe… leur transparence, deviennent opaques et friables; … des chapelets d'octaèdres. On peut rendre cette transf… en humectant les aiguilles avec un peu de sulfure … constate alors qu'elle est accompagnée d'un dégagement …

… octaédriques maintenus quelque temps à une températu… à 111° perdent à leur tour leur transparence, et … soufre prismatique. Il y a donc deux états d'équilib… différents, qui correspondent, l'un à la température ordinair… température de 111°.

… de forme correspondent des variations de densité. L… a pour densité 1,97, et le soufre octaédrique, 2,03. — Le soufre peut aussi se présenter *amorphe*, comm… Ch. Sainte-Claire Deville; il est alors insoluble dans l… Le soufre en canon et le soufre en fleur contiennen… quantité de ce soufre *amorphe*. Il s'en produi… le soufre est refroidi brusquement.

… moléculaires du soufre fondu. — Les propriét… liquide varient avec la température: à 111° il est très-… d'un jaune clair. Si on continue à le chauffer, il s… d'environ 150°, en devenant brun et de plus en plus vis-… sa viscosité est telle qu'on peut retourner le vase qui le… renverser. Au-dessus de cette température, il redevient… tout en gardant sa coloration. Enfin, il entre en ébullition…

… le soufre repasse par les mêmes états de couleur…; si, au contraire, on coule dans de l'eau froide du soufre… le *soufre mou*.

… trempé est élastique comme du caoutchouc. Chauffé à… de chaleur pour porter de 100° à 110° la température…

… devient peu à peu dur et cassant en repassant à l'état d… On rend le soufre mou d'une manière plus durable en y… une très-petite quantité de chlore ou d'iode; il est alor… insoluble dans le sulfure de carbone. Le soufre mou ordi-… toujours un peu de soufre amorphe insoluble.

…ité de vapeur. — Le soufre en vapeur présente encor… singulières: sa densité, prise à 500° par M. Dumas, es… Sainte-Claire Deville et L. Troost, en reprenant l'expérienc… plus élevées, ont constaté qu'elle diminue peu à pe… constante et égale à 2,2 à partir d'environ 850°.

…priétés chimiques. — Le soufre chauffé au contact …

CHAPITRE VI

SOUFRE. — ACIDE SULFUREUX. — ACIDE SULFURIQUE. — ACIDE SULFHYDRIQUE.

SOUFRE (S)

Équiv. en poids = 16 Équiv. en vol. = 1[vol]

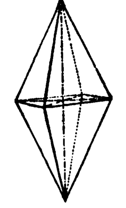
188. Propriétés physiques.—Le soufre est un corps solide d'une couleur jaune citron, insipide et inodore ; il acquiert par le frottement l'odeur particulière des corps électrisés.

Il est très-mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité : la chaleur seule de la main suffit pour produire dans le soufre une dilatation des parties superficielles qui occasionne des ruptures intérieures accompagnées de craquements. — Ces craquements deviennent bien plus sensibles si on plonge brusquement le soufre dans de l'eau chaude.

La densité de ce corps est 2,03. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, très-soluble dans la benzine, l'essence de térébenthine et les huiles essentielles. Son meilleur dissolvant est le sulfure de carbone.

Il fond à 111° et entre en ébullition à 440°.

189. Divers états moléculaires du soufre solide. — Le soufre est *dimorphe.* Il peut cristalliser en octaèdres appartenant au système du prisme *droit* à base rectangle, on l'appelle alors soufre *octaédrique* (*fig.* 114) ou en prismes *obliques* à base rectangle, c'est alors le soufre *prismatique* (*fig.* 115).



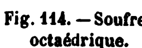


Fig. 114. — Soufre octaédrique.

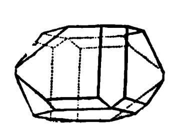


Fig. 115. — Soufre prismatique.

En abandonnant à l'évaporation spontanée une dissolution de soufre dans le sulfure de carbone, on obtient des *octaèdres* jaunes, transparents, inaltérables à la température ordinaire et identiques à ceux qu'on trouve dans la nature.

On obtient le soufre *prismatique* en faisant cristalliser par refroidissement vers 111° le soufre fondu. Pour avoir des cristaux bien nets, il faut avoir la précaution de *décanter* la partie du soufre restée encore liquide au moment où la surface libre commence à se solidifier. Les parois sont alors tapissées de longues aiguilles transparentes et légèrement flexibles.

Abandonnées à la température ordinaire, ces aiguilles s'altèrent peu à peu ; elles perdent leur transparence, deviennent opaques et friables ; ce ne sont plus que des chapelets d'octaèdres. On peut rendre cette transformation très rapide en humectant les aiguilles avec un peu de sulfure de carbone ; on constate alors qu'elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Les cristaux octaédriques maintenus quelque temps à une température un peu inférieure à 111° perdent à leur tour leur transparence, et se transforment en soufre prismatique. Il y a donc deux états d'équilibre moléculaire différents, qui correspondent, l'un à la température ordinaire, l'autre à la température de 111°.

A ces variations de forme correspondent des variations de densité. Le soufre prismatique a pour densité 1,97, et le soufre octaédrique, 2,03.

Soufre amorphe. — Le soufre peut aussi se présenter *amorphe*, comme l'a reconnu M. Ch. Sainte-Claire Deville ; il est alors insoluble dans le sulfure de carbone. Le soufre en canon et le soufre en fleur contiennent toujours une certaine quantité de ce soufre *amorphe*. Il s'en produit chaque fois que le soufre est refroidi brusquement.

190. États moléculaires du soufre fondu. — Les propriétés du soufre à l'état liquide varient avec la température : à 111° il est très-fluide, transparent, d'un jaune clair. Si on continue à le chauffer, il se colore à partir d'environ 150°, en devenant brun et de plus en plus visqueux. Vers 200°, sa viscosité est telle qu'on peut retourner le vase qui le contient sans en renverser. Au-dessus de cette température, il redevient peu à peu fluide, tout en gardant sa coloration. Enfin, il entre en ébullition à 440°.

Refroidi lentement, le soufre repasse par les mêmes états de couleur ou de fluidité ; si, au contraire, on coule dans de l'eau froide du soufre à 250°, on obtient le *soufre mou*.

Le soufre ainsi trempé est élastique comme du caoutchouc. Chauffé à 100°, il dégage assez de chaleur pour porter de 100° à 110° la température d'un thermomètre.

Le soufre mou devient peu à peu dur et cassant en repassant à l'état de soufre ordinaire. On rend le soufre mou d'une manière plus durable en y introduisant une très-petite quantité de chlore ou d'iode ; il est alors complétement insoluble dans le sulfure de carbone. Le soufre mou ordinaire contient toujours un peu de soufre amorphe insoluble.

191. Densité de vapeur. — Le soufre en vapeur présente encore des propriétés singulières : sa densité, prise à 500° par M. Dumas, est 6,654. MM. H. Sainte-Claire Deville et L. Troost, en reprenant l'expérience à des températures plus élevées, ont constaté qu'elle diminue peu à peu pour devenir enfin constante et égale à 2,2 à partir d'environ 850°.

192. Propriétés chimiques. — Le soufre chauffé au contact de

l'air s'enflamme vers 250°, en donnant de l'acide sulfureux, reconnaissable à son odeur vive et pénétrante. Il est donc combustible vis-à-vis de l'oxygène, il l'est de même vis-à-vis du chlore, du brome et de l'iode.

Il joue, au contraire, le rôle de comburant vis-à-vis du phosphore, du carbone, de l'hydrogène et des métaux. Il se conduit vis-à-vis de ces corps exactement comme l'oxygène dont nous l'avons rapproché (**15**). En effet, le carbone brûle dans la vapeur de soufre en donnant de l'*acide sulfocarbonique* (sulfure de carbone), CS^2, analogue à l'acide carbonique, CO^2.

Le fer et le cuivre brûlent également avec chaleur et lumière dans la vapeur de soufre. Le fer divisé et humide se combine même à froid avec le soufre comme avec l'oxygène.

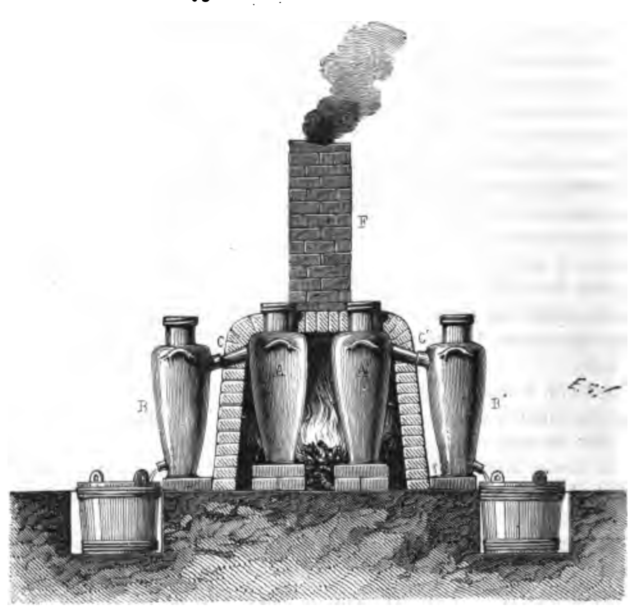


Fig. 116. — Extraction du soufre brut.

193. État naturel. — Le soufre est très-répandu dans la nature; il existe à l'état natif dans le voisinage des anciens volcans (solfatares de la Sicile), soit pur et cristallin, soit mélangé de matières terreuses.

On le trouve en grande abondance dans les sulfures métalliques et les sulfates.

194. Extraction. Soufre brut. — Le soufre mélangé de matières

terreuses est soumis sur place à une première distillation qui donne le *soufre brut*. Cette opération s'effectue dans des pots de terre A, A' rangés sur deux files dans un long fourneau de galère (*fig.* 116). Ces pots communiquent par une tubulure latérale inclinée C, C' avec d'autres vases semblables B, B' placés à l'extérieur, et munis, à leur partie inférieure, d'un petit tube par lequel le soufre condensé et liquide coule dans des baquets pleins d'eau froide. On remplit les creusets de soufre mélangé de terre, et après avoir fermé l'ouverture supérieure, on chauffe jusqu'à ce que tout le soufre ait passé à la distillation.

Le soufre brut ainsi obtenu est loin d'être pur. Il contient encore quelquefois jusqu'à 10 pour 100 de matières terreuses.

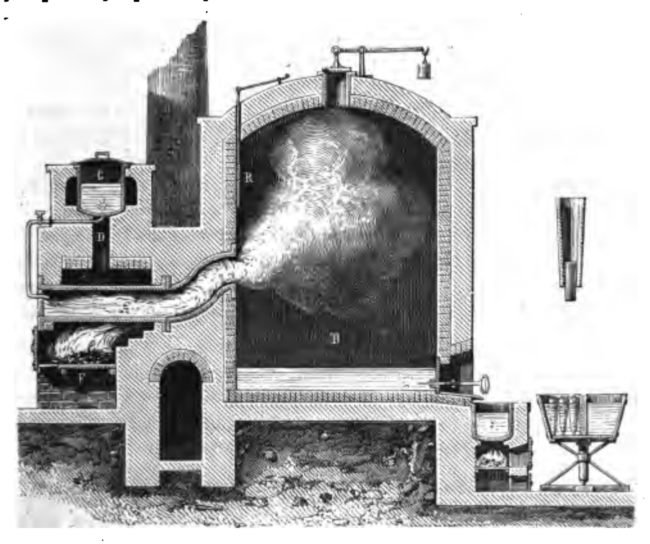


Fig. 117. — Raffinage du soufre.

195. Raffinage. — On raffine le soufre à l'aide de l'appareil suivant (*fig.* 117). Une cornue cylindrique horizontale en fonte A, exposée à la chaleur directe du foyer, reçoit le soufre fondu d'une chaudière supérieure C chauffée par les gaz D qui se rendent dans la cheminée. C'est dans cette chaudière qu'on place le soufre brut. Dès qu'il fond, il coule par un tube latéral E dans la cornue inférieure, où il est bientôt porté à l'ébullition. Cette disposition évite l'inflammation qui se produirait si on était obligé d'ouvrir la cornue pour y renouveler le soufre.

La vapeur se rend dans une grande chambre en maçonnerie B dont les

sol légèrement incliné vient aboutir à des ouvertures H qu'on peut déboucher à volonté. Une grande porte percée dans une des parois latérales, et une cheminée munie d'une soupape permettent de refroidir la chambre à un moment donné, en y faisant passer un rapide courant d'air.

La vapeur en arrivant dans la chambre close et froide, s'y condense en poussière fine, espèce de neige, qu'on appelle la fleur de soufre. On n'a que ce produit, si on arrête l'opération avant que les parois de la chambre se soient élevées à 111°, par suite de l'absorption de la chaleur cédée par le soufre. Mais si on continue l'opération, le soufre ne se solidifie plus, il se réunit à l'état liquide sur le sol incliné. En ouvrant une rigole, on le reçoit dans une chaudière extérieure. Ce soufre, coulé dans des moules coniques en sapin I légèrement humides, donne le *soufre en canon*.

On obtient encore du soufre en calcinant des pyrites (FeS^2) en vase clos :

$$3FeS^2 = 2S + Fe^3S^4.$$

On retire enfin le soufre des résidus de la fabrication du carbonate de soude, en faisant réagir sur eux, dans des conditions convenables, les résidus de la fabrication du chlore.

196. Usages. — On consomme annuellement en France 26 millions de kilogrammes de soufre. Le soufre brut sert à fabriquer l'acide sulfurique et l'acide sulfureux. Le soufre raffiné entre dans la composition de la poudre ; on l'emploie encore pour préparer les allumettes, pour sceller le fer dans la pierre, pour prendre des empreintes de médailles et pour *soufrer les vignes*. On l'utilise en médecine contre certaines maladies de la peau.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE.

197. Composition. — Les principaux composés oxygénés sont :

L'acide sulfureux. . . . . . . SO^2
L'acide sulfurique. . . . . . . SO^3

ACIDE SULFURFUX (SO^2)

Équiv. en poids = 32 Équiv. en vol. = 2^vol

Stahl a, le premier, indiqué les propriétés caractéristiques de ce gaz, connu, d'ailleurs, en même temps que le soufre. Sa composition a été déterminée par Lavoisier.

198. Propriétés physiques. — C'est un gaz incolore, d'une odeur vive et pénétrante ; il provoque la toux. Sa densité est 2,234.

Il est soluble dans l'eau, qui en dissout 50 fois son volume à la température ordinaire.

On le liquéfie facilement en le refroidissant. Il suffit de faire arriver le gaz, bien sec, dans un tube en U (*fig.* 118), entouré d'un mélange de 2 parties de glace pour 1 partie de sel marin.

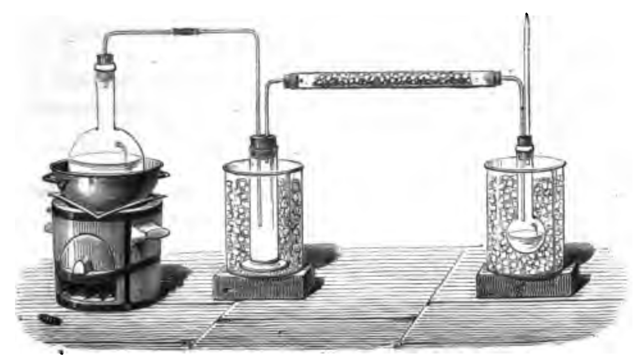


Fig. 118. — Liquéfaction de l'acide sulfureux.

L'acide ainsi liquéfié est un liquide incolore, très-fluide. Sa densité est 1,45. Il bout à — 10°, et se solidifie à — 75°. On peut l'employer pour produire de grands froids : quand il s'évapore sur la boule d'un thermomètre à alcool, il abaisse la température à — 57°. Son évaporation dans le vide l'amène à — 68. M. Bussy a utilisé ce froid pour liquéfier le chlore, le cyanogène et l'ammoniaque. On arrive au même résultat, comme l'ont montré MM. Drion et Loir, en faisant passer un courant d'air très-rapide dans l'acide sulfureux liquide, au milieu duquel plonge un tube de verre mince, où l'on fait arriver le gaz à liquéfier. — Quand on met du mercure dans ce tube mince, on le voit se solidifier au bout de quelques minutes.

199. Propriétés chimiques. — L'acide sulfureux est indécomposable par la chaleur. Il rougit fortement la teinture de tournesol et éteint les corps en combustion.

200. Action de l'oxygène. — L'oxygène sec n'a d'action à aucune température sur l'acide sulfureux sec dans les circonstances ordinaires; mais si l'on fait passer les deux gaz sur de l'éponge de platine légèrement chauffée, il se produit de l'acide sulfurique anhydre.

En présence de l'eau, les deux gaz se combinent peu à peu; aussi la dissolution d'acide sulfureux doit-elle être faite avec de l'eau privée d'air par ébullition, et conservée dans des flacons pleins et bien bouchés. Si l'eau est aérée, ou s'il y a de l'air au-dessus de la dissolution, il se forme de l'acide sulfurique; l'existence de cet acide se reconnaît au moyen d'un

sel soluble de baryte qui donne avec l'acide sulfurique un précipité blanc de sulfate de baryte *insoluble*; il ne se serait rien produit dans le cas où la liqueur étendue n'aurait contenu que de l'acide sulfureux.

Cette action de l'acide sulfureux sur l'oxygène en présence de l'eau constitue la propriété la plus importante de cet acide; c'est sur elle que sont fondées ses principales applications. Elle explique comment il peut non-seulement s'emparer de l'oxygène libre, mais encore l'enlever à des combinaisons peu stables.

201. Action de l'acide azotique. — Grâce à son affinité pour l'oxygène, l'acide sulfureux décompose l'acide azotique en donnant de l'acide sulfurique et de l'acide hypoazotique.

$$SO^2 + AzO^5, HO = SO^3HO + AzO^4.$$

Il suffit de verser quelques gouttes d'acide azotique dans une éprouvette renversée et pleine de gaz acide sulfureux pour voir apparaître les vapeurs rutilantes.

Si on avait fait réagir l'acide azotique sur une dissolution d'acide sulfureux, on aurait eu de l'acide sulfurique et du bioxyde d'azote, parce que l'eau décompose l'acide hypoazotique :

$$3SO^2 + AzO^5, nHO = Az\,O^2 + 3SO^3, nHO.$$

202. Action du chlore humide. — L'action du chlore humide se rattache à celle de l'oxygène; en effet, quand on fait réagir le chlore sur l'acide sulfureux en présence de l'eau, celle-ci est décomposée par suite de l'affinité du chlore pour l'hydrogène et de l'acide sulfureux pour l'oxygène; il se forme de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique :

$$SO^2 + Cl + 2HO = HCl + SO^3, HO.$$

Le brome et l'iode donnent des réactions analogues.

203. Action de l'hydrogène. — Bien que l'acide sulfureux soit un corps réducteur, il peut cependant être réduit à son tour par certains corps très-avides d'oxygène : l'hydrogène, passant avec un courant d'acide sulfureux dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, le décompose et donne de l'eau et du soufre :

$$SO^2 + 2H = 2HO + S.$$

A l'état naissant, l'hydrogène réagit à froid : si l'on introduit de l'acide sulfureux dans un appareil à l'hydrogène, le dégagement se ralentit un peu, puis le gaz qui se dégage entraîne de l'acide sulfhydrique, comme on on peut le reconnaître en plongeant le tube abducteur dans une dissolution d'acétate de plomb.

La réaction qui a produit cet acide est la suivante :

$$SO^2 + 3H = 2HO + HS.$$

204. Action sur les matières colorantes. — Les propriétés réductrices de l'acide sulfureux lui permettent d'altérer beaucoup de

matières colorantes en s'emparant de leur oxygène. Les violettes, les roses blanchissent dans l'acide sulfureux. La matière colorante n'est pas toujours détruite, elle peut reparaître sous l'influence de l'oxygène de l'air si l'action du gaz n'a pas été trop prolongée.

205. Composition de l'acide sulfureux.— On fait la synthèse de l'acide sulfureux en faisant brûler un fragment de soufre dans un ballon plein d'oxygène et reposant sur la cuve à mercure. Il se forme de l'acide sulfureux sans qu'il y ait changement dans le volume du gaz. On en conclut que l'acide sulfureux contient son volume d'oxygène.

Si de la densité du gaz acide sulfureux.	2,234
on retranche la densité de l'oxygène.	1,106
il reste la demi-densité de vapeur de soufre.	1,128

Donc l'acide sulfureux contient 2 volumes d'oxygène et 1 volume de vapeur de soufre, condensés en 2 volumes.

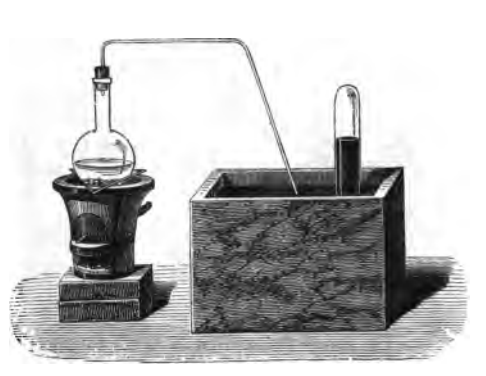


Fig. 119. — Préparation de l'acide sulfureux.

206. Préparation. — On prépare l'acide sulfureux dans les laboratoires en chauffant légèrement dans un ballon de verre (*fig.* 119) de l'acide sulfurique concentré et du mercure. Le mercure s'empare d'un tiers de l'oxygène de l'acide sulfurique et donne de l'oxyde de mercure, qui s'unit à l'acide non décomposé

$$Hg + 2SO^3,HO = SO^2 + HgO,SO^3 + 2HO.$$

Ce gaz, étant très-soluble dans l'eau, ne peut être recueilli que sur le mercure.

On peut, dans la préparation, remplacer le mercure par de la tournure de cuivre; mais, dans ce cas, on doit enlever les charbons dès que la réaction commence, sans quoi il se produit un boursouflement capable de faire passer la matière par le tube abducteur. La réaction est, d'ailleurs, semblable à la précédente :

$$Cu + 2SO^3,HO = SO^2 + CuO,SO^3 + 2HO.$$

Quand on veut obtenir l'acide en dissolution, on remplace économique-

ment le métal par du charbon, qui, réagissant sur l'acide sulfurique, donne de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique :

$$2SO^3, HO + C = 2SO^2 + CO^2 + 2HO.$$

Le mélange passe dans un flacon laveur B (*fig.* 120) contenant un peu d'eau, qui retient l'acide sulfurique entraîné, puis il se rend dans les flacons CD d'un appareil de Woulf; l'acide sulfureux, plus soluble, chasse l'acide carbonique.

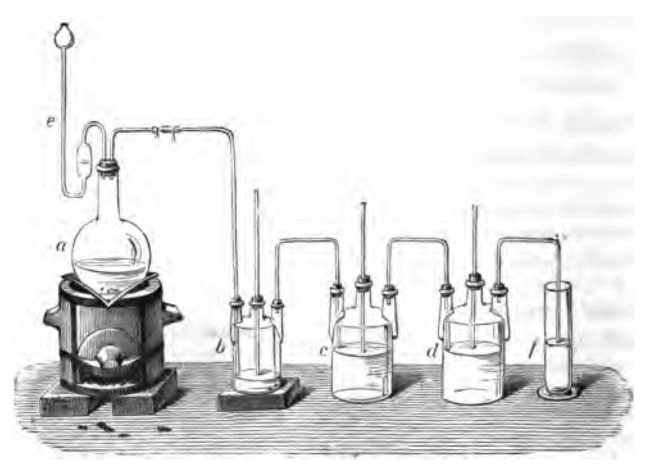


Fig. 120. — Préparation de l'acide sulfureux en dissolution.

Dans l'industrie on prépare en général l'acide sulfureux par la combustion du soufre au contact de l'air. L'acide se trouve alors mêlé avec de l'azote et un excès d'air. On l'obtient encore dans beaucoup d'usines à acide sulfurique par le grillage des pyrites. L'emploi des pyrites tend à se généraliser parce que l'acide sulfureux ainsi obtenu revient moins cher que l'acide obtenu par la combustion directe du soufre.

207. Usages.— L'acide sulfureux est employé pour blanchir la laine et la soie. Les matières, préalablement lavées, sont suspendus encore humides dans de grandes chambres où l'on enflamme du soufre sur une large plaque de tôle : l'acide sulfureux se dissout dans l'eau qui humecte les filaments, et y détruit la matière colorante. L'exposition à l'air et un nouveau lavage font ensuite disparaître l'excès d'acide.

Les taches de fruits rouges sont également enlevées par l'acide sulfureux : il suffit de placer la tache humide au-dessus du sommet ouvert d'un cornet de papier sous lequel on brûle du soufre.

Les fumigations d'acide sulfureux détruisent l'insecte qui cause la *gale*. En brûlant des mèches soufrées dans un tonneau, on y prévient la fermentation du vin et des boissons alcooliques.

ACIDE SULFURIQUE (SO^3)

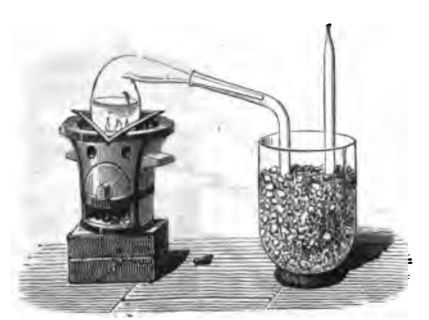
Équiv. en poids = 40   Équiv. en vol. = 2vol

Nous aurons à examiner successivement l'acide sulfurique *anhydre*, l'acide *monohydraté* ou acide ordinaire, et enfin l'acide *fumant* ou acide *de Nordhausen*, qui n'est qu'une dissolution d'acide anhydre dans l'acide ordinaire

208. Acide anhydre. Propriétés. — C'est un corps solide, blanc, cristallisé en longues aiguilles soyeuses et brillantes comme de l'amiante. Il fond à 18° et se volatilise entre 30 et 35°. Sa densité à l'état solide est 1,97. La densité de sa vapeur est 2,76.

Il répand à l'air d'abondantes fumées qui résultent de la condensation de l'acide sulfurique hydraté produit par la combinaison de l'acide anhydre avec la vapeur d'eau de l'atmosphère. L'acide anhydre projeté dans l'eau s'y dissout en faisant entendre un bruit analogue à celui d'un fer rouge plongé dans ce liquide.

209. Préparation de l'acide anhydre. — On le prépare en chauffant légèrement de l'acide de Nordhausen dans une petite cornue de verre, dont le col pénètre dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant (*fig.* 121). Il se dégage bientôt d'épaisses fumées blanches qui vont se condenser et cristalliser dans le tube refroidi. Pour conserver cet acide il suffit de fermer le tube à la lampe



Préparation de l'acide sulfurique anhydre.

Dans cette préparation, l'acide anhydre, qui bout à 35°, s'est simplement séparé de l'acide hydraté, bouillant à 325°, dans lequel il se trouvait dissous.

On obtient encore de l'acide anhydre, ainsi que nous l'avons déjà dit, en faisant passer un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux secs sur de la mousse de platine légèrement chauffée.

210. Acide de Nordhausen. — Cet acide, appelé aussi *acide de*

Saxe, est un liquide oléagineux, qui répand à l'air d'abondantes fumées. Il cristallise à la température ordinaire, et quand les cristaux ont été bien égouttés, ils ne fondent plus qu'à 35°. Leur formule est

$$2SO^3 + HO = SO^3 + SO^3,HO.$$

On l'utilise en teinture, parce qu'il dissout beaucoup plus d'indigo que l'acide ordinaire et parce qu'il ne contient pas, comme ce dernier acide, des composés oxygénés de l'azote qui détruisent l'indigo.

Pour le préparer on emploie les pyrites qui, grillées au contact de l'air, donnent du sulfate de fer et de l'acide sulfureux :

$$FeS^2 + 6O = SO^2 + FeO,SO^3.$$

Une partie de ce sulfate de fer cristallise ; celui qui reste dans les eaux mères s'est partiellement transformé en sulfate de sesquioxyde de fer au contact de l'air. On évapore ces eaux à siccité, dans un courant d'air oxydant, de manière à transformer tout le sulfate de protoxyde en sous-sulfate de sesquioxyde de fer ($Fe^2O^3.2SO^3$). Le produit de la calcination est

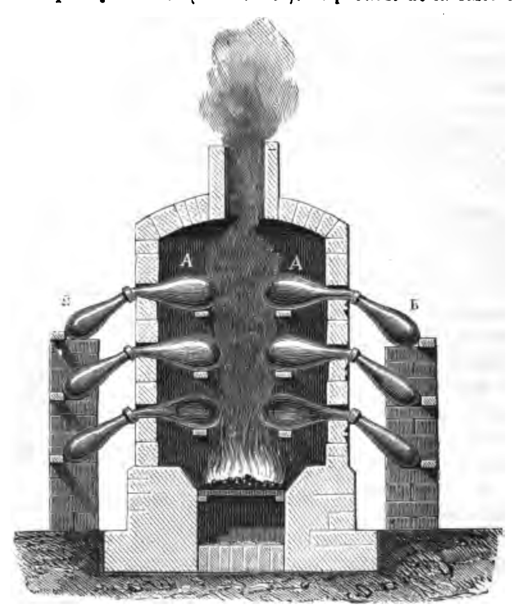


Fig. 122. — Préparation de l'acide sulfurique de Nordhausen.

en réalité formé de sous-sulfate de sesquioxyde, avec un peu de sulfate de protoxyde et d'eau restée dans les parties de la masse les moins forte-

ment chauffées. Ce mélange est introduit dans de petites cornues de terre A que l'on dispose (*fig.* 122) sur trois rangs, dans un fourneau long (fourneau de galère). Ces cornues communiquent avec des récipients de même forme, placés à l'extérieur. Il se dégage d'abord un peu d'acide sulfureux provenant du sulfate de protoxyde de fer, qui n'avait pas été suroxydé à l'air :

$$2FeO,SO^3 = SO^2 + Fe^2O^3,SO^3.$$

Il se dégage ensuite de l'acide sulfurique anhydre, mêlé d'acide sulfurique hydraté, dont l'eau provient des portions du sulfate qui n'ont pas été complétement déshydratées. Il reste dans les cornues du sesquioxyde de fer (colcothar ou rouge d'Angleterre).

ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE (SO^3,HO).

Équiv. en poids = 49 Équiv. en vol. = 4[vol]

211. Historique. — Il a été découvert au quinzième siècle par le moine Basile Valentin. Lavoisier démontra le premier qu'il est formé de soufre et d'oxygène. On lui a donné les noms d'*huile de vitriol* et d'acide *vitriolique*, qui rappellent son apparence et son origine, car on l'a retiré pendant longtemps du sulfate de fer (*vitriol vert*).

212. Propriétés physiques. — L'acide sulfurique ordinaire est un liquide incolore, inodore, d'une consistance oléagineuse. Sa densité est 1,84, à la température ordinaire.

Il se congèle vers — 34° en beaux cristaux incolores; il bout à 325°

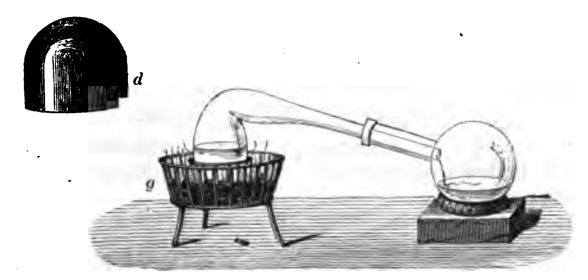


Fig. 123. — Distillation de l'acide sulfurique.

Pour le distiller, on le place dans une cornue de verre *c* communiquant avec un ballon *b* refroidi. Cette distillation exige quelques précautions; car à cause de la viscosité du liquide et de son adhérence pour le verre, les bulles de vapeur ne prennent naissance que lorsque leur force élastique est de beaucoup supérieure à la pression atmosphérique. Une fois formées,

ces bulles se gonflent rapidement et projettent violemment le liquide qu'elles traversent, de sorte que celui-ci en retombant produit un choc capable de briser la cornue. On évite ces soubresauts à l'aide de quelques fils de platine qui, laissent dégager de petites bulles de vapeur sur toute leur surface et produisent une ébullition plus régulière. On réussit encore mieux en chauffant la cornue latéralement à l'aide d'une grille annulaire *d* (*fig.* 123). Un dôme en tôle *g* recouvrant la panse de la cornue empêche les vapeurs de se condenser avant leur arrivée dans le col de la cornue.

213. Propriétés chimiques. — L'acide sulfurique est décomposé par la chaleur rouge en oxygène, acide sulfureux et eau.

C'est un acide très-énergique. Étendu de mille fois son poids d'eau, il rougit encore la teinture de tournesol.

214. Action de l'hydrogène, du carbone, du soufre et du phosphore. — L'hydrogène et tous les corps très-avides d'oxygène décomposent l'acide sulfurique à une température plus ou moins élevée.

Si on fait passer des vapeurs d'acide avec de l'hydrogène dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se produit de l'eau et de l'acide sulfureux ou du soufre, suivant la quantité d'hydrogène.

Quand l'acide est en excès, on a :

$$SO^3,HO + H = 2HO + SO^2.$$

Si c'est l'hydrogène.

$$SO^3,HO + 3H = 4HO + S.$$

Enfin si la température est inférieure à celle où l'acide sulfhydrique se décompose, on a :

$$SO^3,HO + 4H = 4HO + HS.$$

A la température d'environ 300°, le *carbone* donne avec l'acide sulfurique de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique :

$$2SO^3,HO + C = 2SO^2 + CO^2 + 2HO.$$

On utilise cette réaction pour préparer la dissolution d'acide sulfureux.

215. Action des métaux. — L'or et le platine sont sans action sur l'acide sulfurique.

L'argent, le mercure, le cuivre donnent avec l'acide sulfurique concentré de l'acide sulfureux (**206**) et un oxyde qui s'unit à la portion d'acide non décomposé :

$$Cu + 2SO^3,HO = SO^2 + CuO,SO^3 + 2HO.$$

Ces métaux n'ont pas d'action sur l'acide étendu.

Le fer, le zinc et les métaux qui décomposent l'eau à froid donnent avec l'acide concentré, de l'acide sulfureux et de l'hydrogène, qui, par son action sur ce dernier acide, produit du soufre ou de l'acide sulfhydrique. Avec l'acide étendu, ces métaux ne donnent que de l'hydrogène (**48**).

216. Action de l'eau. — L'eau a une grande affinité pour l'acide sulfurique. Quand on mêle ces deux liquides, il se produit une élévation de température qui peut dépasser 100°. Il faut verser l'acide lentement dans l'eau et agiter constamment pour éviter toute projection. En versant l'eau dans l'acide, on déterminerait de véritables explosions.

Au contact de l'acide sulfurique, la glace fond rapidement. Il y a dans ce cas, à la fois un dégagement de chaleur dû à la combinaison, et une absorption de chaleur résultant de la fusion de la glace. Suivant que l'un ou l'autre de ces deux effets l'emporte, il y a élévation ou abaissement de température; ainsi, 1 kilogr. de glace et 4 kilogr. d'acide élèvent la température à 100°; on obtient, au contraire, un froid de — 20° en mêlant 4 parties de glace avec une partie d'acide.

C'est par suite de son affinité pour l'eau que l'acide sulfurique carbonise le bois, détruit les tissus organiques et produit, quand il est introduit dans l'estomac, une altération trop rapide pour qu'on puisse la combattre.

217. État naturel. — L'acide sulfurique se trouve à l'état libre dans les eaux qui avoisinent les volcans, Le Rio-Vinagre, qui, en Amérique, descend de la chaîne des Andes, contient plus d'un centième d'acide sulfurique.

Cet acide se trouve très-abondamment dans la nature à l'état de combinaison avec la chaux, la baryte, la magnésie, etc.

218. Préparation. — Pour obtenir l'acide sulfurique, on suroxyde l'acide sulfureux par l'oxygène de l'air en employant comme intermédiaires les composés oxygénés de l'azote.

Le bioxyde s'emparant de l'oxygène de l'air, se transforme en acide hypoazotique :

$$AzO^2 + 2O = AzO^4.$$

Cet acide, à son tour, se convertit, sous l'influence de l'eau, en acide azotique et en bioxyde d'azote :

$$3AzO^4 + nHO = 2AzO^5, nHO + AzO^2.$$

Enfin l'acide azotique est décomposé par l'acide sulfureux .

$$SO^2 + AzO^5, HO = SO^3, HO + AzO^4.$$

L'acide hypoazotique produit dans cette dernière réaction se retransforme, en présence de l'eau, en acide azotique et bioxyde d'azote, qui, au contact de l'air et de la vapeur, reproduit les mêmes réactions que d'abord.

Comme le bioxyde d'azote ne prend en définitive l'oxygène de l'air que pour le céder ensuite à l'acide sulfureux; on voit qu'une quantité limitée de ce gaz peut servir à la production d'une quantité illimitée d'acide sulfurique, à condition que l'air et l'eau se renouvellent suffisamment.

Lorsque l'eau est en quantité insuffisante, l'acide hypoazotique ne se

convertit pas en acide azotique, il se combine avec l'acide sulfureux ; et forme les cristaux dits des chambres de plomb.

$$2AzO^4 + 2SO^2 = S^2AzO^9 + AzO^5$$

On met ces diverses réactions en évidence à l'aide d'un grand ballon de verre (*fig.* 124) contenant de l'eau à sa partie inférieure, et fermé par un bouchon qui laisse passer quatre tubes, dont trois descendent jusqu'au milieu du ballon. L'un de ces tubes communique, avec un appareil où

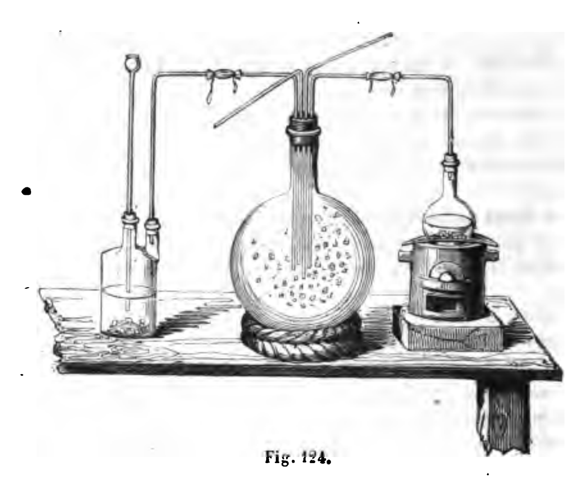


Fig. 124.

se produit l'acide sulfureux, l'autre avec un flacon qui fournit du bioxyde d'azote. Des deux autres tubes, le plus long sert à insuffler l'air nécessaire aux réactions, l'autre laisse échapper les gaz chassés par l'insufflation.

Le bioxyde d'azote, arrivant dans le ballon, y donne des vapeurs rutilantes, qui disparaissent au contact de l'acide sulfureux et de l'eau *préalablement chauffée.* Si l'on insuffle de l'air, la coloration se reproduit pour disparaître bientôt. — On peut constater la formation de l'acide sulfurique en versant dans l'eau du ballon un sel soluble de baryte, qui donne un précipité blanc de sulfate de baryte.

Si on n'avait pas chauffé l'eau, les parois du ballon se seraient couvertes des cristaux mentionnés plus haut. Le contact de l'eau suffit pour les faire disparaître. Leur production indique que l'opération marche mal; il faut donc l'éviter, car elle entraîne la perte de produits nitrés.

219. Fabrication dans les chambres de plomb. — Dans l'industrie, le ballon de verre est remplacé par de grandes chambres, dont les

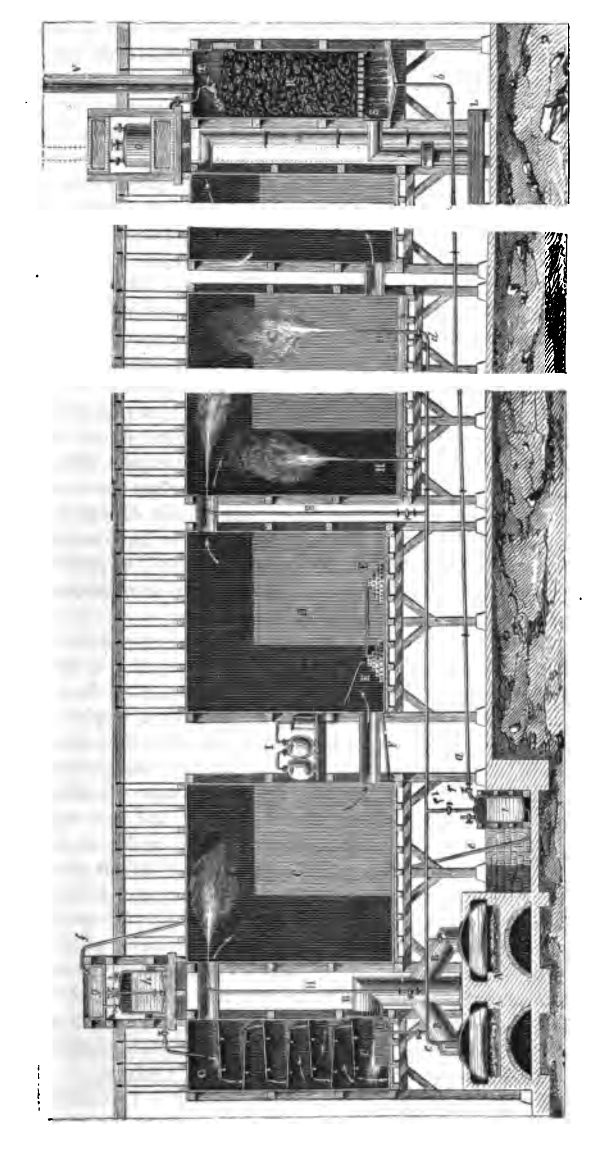


Fig. 125. — Fabrication industrielle de l'acide sulfurique (chambres de plomb).

parois sont garnies de lames de plomb soudées entre elles. L'acide sulfureux provient, soit de la combustion directe du soufre, soit du grillage des pyrites. On fait arriver de l'acide azotique, de l'air et de la vapeur d'eau.

La figure 95 représente une coupe générale des appareils.

A,A sont deux fourneaux accouplés, dans lesquels du soufre brûle sur une large plaque de tôle. La chaleur dégagée est employée à chauffer l'eau des chaudières qui, par un système de tubes *c,d*, distribuent la vapeur dans les différentes parties de l'appareil. Le gaz acide sulfureux, entraînant de l'air, passe par de larges tuyaux B,B' dans un *tambour* en plomb C où sont disposées des tablettes sur lesquelles coule de l'acide sulfurique chargé de produits nitreux, dont l'origine sera indiquée plus loin. Les réactions commencent immédiatement; elles se continuent dans la première chambre C' appelée le *dénitrificateur*, où passent, en sortant du tambour, l'acide sulfureux et les gaz nitrés, ainsi qu'un excès d'air. Cette chambre reçoit un jet de vapeur d'eau, qui facilite les réactions. Les gaz se rendent ensuite dans une deuxième chambre D, où ils se trouvent en présence d'une double cascade E d'acide azotique tombant en nappe mince et présentant par suite une grande surface de contact à l'acide sulfureux. L'acide sulfurique formé, après avoir dissous l'acide azotique non décomposé et un peu de vapeur d'acide hypoazotique, se rend dans la première chambre C', où les produits azotés qu'il contient sont repris par l'acide sulfureux, ce qui justifie le nom de *dénitrificateur* qu'on a donné à cette première chambre.

L'acide sulfureux, l'excès d'air et d'acide hypoazotique provenant de la décomposition de l'acide azotique se rendent ensemble dans la *grande chambre* H,H, qui reçoit plusieurs jets de vapeur d'eau. C'est dans cette chambre que les gaz mélangés réagissent de la manière la plus complète; c'est là que se forme la plus grande partie de l'acide sulfurique. Les réactions se terminent dans une dernière chambre, destinée surtout à condenser les produits qui résultent des précédentes réactions. La condensation se complète dans un réfrigérant L. Quant aux vapeurs nitreuses qui échappent à cette condensation, on les arrête en faisant passer les gaz dans un dernier *tambour* en plomb R rempli de coke, sur lequel tombent de minces filets d'acide sulfurique venant d'un réservoir supérieur O. Les gaz qui sortent de ce tambour sont formés d'azote n'entraînant que de très-petites quantités de produits nitrés; ils s'échappent par une cheminée d'appel. Quant à l'acide chargé de produits nitrés, il descend, par un tube *b*, dans un réservoir *i*. Dès que ce réservoir est plein, on ferme le robinet *r*, et, l'on ouvre le robinet *r'* : la vapeur, exerçant sa pression, force l'acide à monter dans le réservoir supérieur *g*, d'où il coule sur les tablettes du premier tambour.

L'acide qui sort des chambres marque environ 50° à l'aréomètre de

Baumé. On le concentre dans des bassines de plomb jusqu'à ce qu'il marque 60° à l'aréomètre. On ne peut aller plus loin, car le plomb serait attaqué trop vivement; la concentration s'achève dans de grandes cornues de verre ou de platine jusqu'à ce qu'il marque 66°. Sa densité est alors 1,842. C'est dans cet état qu'on le livre au commerce.

220. Purification. — L'acide sulfurique du commerce contient toujours des matières étrangères, dont le poids peut s'élever jusqu'à 2 ou 3 pour 100 de celui de l'acide. Ce sont principalement du sulfate de plomb provenant de l'attaque des bassines d'évaporation et des produits azotés.

On manifeste la présence du plomb en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans l'acide étendu de son poids d'eau. Il se forme alors un sulfure de plomb noir.

Les produits azotés se reconnaissent à la coloration qu'ils donnent au sulfate de fer. Cette coloration, due à l'absorption du bioxyde d'azote, est rose s'il y a seulement des traces de produits nitrés, elle devient brune si les produits sont en plus grande quantité.

En ajoutant à l'acide un peu de sulfate d'ammoniaque, on réduit l'acide azotique ou hypoazotique en azote et protoxyde d'azote, qui se dégagent à une température peu élevée.

On sépare l'acide sulfurique par distillation du sulfate de plomb et de l'excès de sulfate d'ammoniaque.

Lorsque l'acide sulfureux employé dans la préparation provient du grillage des pyrites, qui sont arsenicales, il se forme un peu d'acide arsénieux, qui, au contact de l'acide azotique, passe à l'état d'acide arsénique.

La présence de ce composé dans l'acide sulfurique se reconnaît à l'aide de l'appareil de Marsh (**187**). On l'élimine en faisant passer dans l'acide étendu de son poids d'eau un courant d'acide sulfhydrique et abandonnant le vase, bien fermé, pendant vingt-quatre heures : le sulfure d'arsenic se précipite alors avec le sulfure de plomb.

221. Usages. — L'acide sulfurique a de nombreux usages. On en consomme annuellement en France environ 70 millions de kilogrammes. Il sept à fabriquer le sulfate de soude et, partant, la soude artificielle des savonniers, verriers, etc., le sulfate de cuivre et les aluns. On l'emploie pour préparer les acides azotique et chlorhydrique, pour fabriquer les bougies stéariques, le sucre de fécule; pour dissoudre l'indigo, pour affiner l'or et l'argent, etc., etc.

ACIDE SULFHYDRIQUE

Équiv. en poids = 17 Équiv. en vol. = 2^{vol}

L'acide sulfhydrique a été découvert par Scheele, qui en détermina la nature et la composition. On l'appelle aussi *hydrogène sulfuré* et quelquefois acide *hydrosulfurique*.

222. Propriétés physiques. — C'est un gaz incolore, d'une odeur fétide rappelant celle des œufs pourris. Sa densité est 1,1912; par suite, un litre de ce gaz pèse 1,1912×1.293 = 1gr,630.

L'eau en dissout environ 3 fois son volume à la température ordinaire; l'alcool en dissout 5 à 6 volumes.

On peut le liquéfier par une pression de 16 atmosphères à 0°. Il suffit, pour cela, de mettre dans un tube en verre vert, qu'on ferme ensuite à la lampe, du bisulfure d'hydrogène. Ce corps se décompose spontanément en soufre et acide sulfhydrique. Le gaz qui se dégage acquiert une tension de plus en plus grande. Bientôt la liquéfaction se produit en même temps qu'il se forme des cristaux octaèdres de soufre. L'acide liquéfié se solidifie à — 80° en cristaux transparents et incolores.

223. Propriétés chimiques. — C'est un acide faible qui fait passer le tournesol au rouge vineux.

L'acide sulfhydrique est décomposé par la chaleur rouge en soufre et hydrogène.

224. Action de l'oxygène ou de l'air. — 1° L'acide sulfhydrique s'enflamme au contact de l'air et d'une bougie allumée (*fig.* 126); il se forme de l'eau et de l'acide sulfureux.

$$SH + 3O = SO^2 + HO.$$

Si l'acide est contenu dans une éprouvette étroite, et qu'on enflamme le gaz à l'ouverture, il se forme un dépôt de soufre sur les parois, parce que l'oxygène n'arrive pas en quantité suffisante. Ce dépôt ne se forme pas quand on mélange 2 volumes d'acide avec 3 volumes d'oxygène.

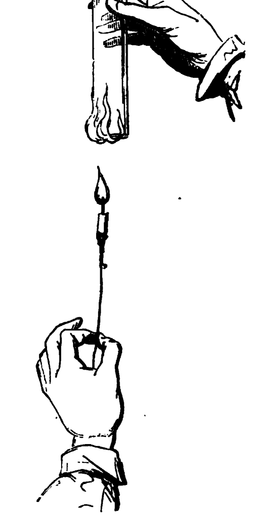


Fig. 126. — Combustion de l'acide sulfhydrique.

2° L'oxygène et l'acide secs n'ont aucune action l'un sur l'autre à la température ordinaire; mais il n'en est pas de même en présence de l'eau. On obtient alors de l'eau et un dépôt de soufre :

$$HS + O = HO + S.$$

La dissolution de l'acide sulfhydrique dans l'eau bouillie doit donc être conservée dans des flacons pleins et à l'abri de l'air.

3° En présence des corps poreux, l'oxydation est plus complète, le soufre se transforme en acide sulfurique :

$$HS + 4O = HO,SO^3.$$

M. Dumas a montré que, dans les établissements d'eaux sulfureuses, c'est à cette réaction qu'est due l'altération rapide des toiles qui séparent les diverses chambres de bains.

Le *chlore*, le *brome*, l'*iode* décomposent l'acide sulfhydrique en donnant un acide avec dépôt de soufre :

$$HS + Cl = HCl + S.$$

Le *mercure*, le *cuivre*, le *plomb*, l'*étain* décomposent l'acide sulfhydrique et mettent l'hydrogène en liberté.

L'acide *sulfureux* n'a pas d'action sur l'acide sulfhydrique quand les deux gaz sont secs; quand ils sont humides, ils se décomposent et donnent de l'eau, du soufre et un acide qu'on appelle acide *pentathionique*.

$$5HS + 5SO^2 = 5HO + 5S + S^5O^5.$$

On utilise cette réaction pour se débarrasser de l'acide sulfhydrique dans certaines usines où il se produit en abondance. A cet effet, on grille des pyrites qui donnent de l'acide sulfureux, et on fait réagir ce gaz en présence de l'eau sur l'acide sulfhydrique.

L'acide sulfhydrique décompose lentement l'acide sulfurique en soufre acide sulfureux et eau :

$$SO^3,HO + HS = SO^2 + S + 2HO.$$

225. Action physiologique. — Ce gaz est un poison violent. Mélangé à l'air dans la proportion de $\frac{1}{1500}$, il tue un oiseau; dans la proportion de $\frac{1}{800}$, il asphyxie un chien de forte taille; $\frac{1}{200}$ suffit pour donner la mort à un cheval.



Fig. 127.
Analyse de l'acide sulfhydrique.

226. Composition. — Dans une cloche courbe (*fig.* 127) contenant un volume déterminé de gaz acide sulfhydrique sur le mercure, on fait passer un morceau d'étain, que l'on chauffe pendant environ 20 minutes. L'acide est décomposé, le soufre se combine avec l'étain et l'hydrogène est mis en liberté. On constate alors que le volume du gaz n'a pas changé. Il est facile d'en déduire la composition de l'acide :

Si de la densité de l'acide.	1,1912
on retranche celle de l'hydrogène.	0,0692
il reste la demi-densité de vapeur du soufre.. . .	1,1220

Donc 2 volumes d'acide sulfhydrique sont formés de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume de vapeur de soufre. On en conclut que sa formule est HS.

Cette composition rappelle celle de l'eau, qui a beaucoup d'analogie avec cet acide.

227. État naturel. — Ce gaz se trouve en dissolution dans les eaux minérales sulfureuses, telles que celles d'Aix-la-Chapelle, de Bagnères, de Baréges, d'Enghien, etc. Il s'en produit toutes les fois que des eaux chargées de sulfates se trouvent au contact des matières organiques qui, les réduisent à l'état de sulfure, d'où l'acide carbonique chasse l'acide sulfhydrique.

Les matières organiques qui contiennent du soufre donnent facilement de l'acide sulfhydrique : telles sont les œufs, les matières fécales. Le dégagement de ce gaz frappant les vidangeurs, constitue ce qu'on appelle le *plomb*. On détruit très-facilement cet acide par l'action du chlore, employé soit à l'état gazeux, soit à l'état de chlorure de chaux

On peut encore utiliser pour cet usage le sulfate neutre de fer qui décompose le sulfhydrate d'ammoniaque contenu dans les fosses d'aisance :

$$FeO,SO^3 + AzH^3,HS = FeS + AzH^3,HO,SO^3.$$

228. Préparation. — 1° On prépare l'acide sulfhydrique en faisant réagir l'acide sulfurique étendu d'eau sur du sulfure de fer artificiel. L'appareil employé est analogue à celui qui sert à la préparation de l'hydrogène (*fig.* 128). Après avoir mis le sulfure en fragments dans le flacon rempli aux deux tiers d'eau, on verse peu à peu l'acide sulfurique. Le gaz se dégage et peut être recueilli sur le mercure :

$$FeS + SO^3,HO = HS + FeO,SO^3$$



Fig. 128. — Préparation de l'acide sulfhydrique par le sulfure de fer.

Comme le sulfure de fer a été préparé en projetant du soufre avec du fer dans un creuset porté au rouge, il n'est jamais exempt de fer métallique, aussi y a-t-il toujours un peu d'hydrogène libre mêlé à l'acide sulfhydrique obtenu.

2° On obtient le gaz parfaitement pur en chauffant dans un ballon du sulfure d'antimoine naturel avec de l'acide chlorhydrique concentré

(*fig.* 129). Il se produit alors du chlorure d'antimoine et de l'acide sulfhydrique :

$$SbS^3 + 3HCl = SbCl^3 + 3HS.$$

Comme le gaz peut entraîner un peu d'acide chlorhydrique, il est nécessaire de le faire passer dans un flacon laveur contenant un peu d'eau ou un sulfure alcalin.

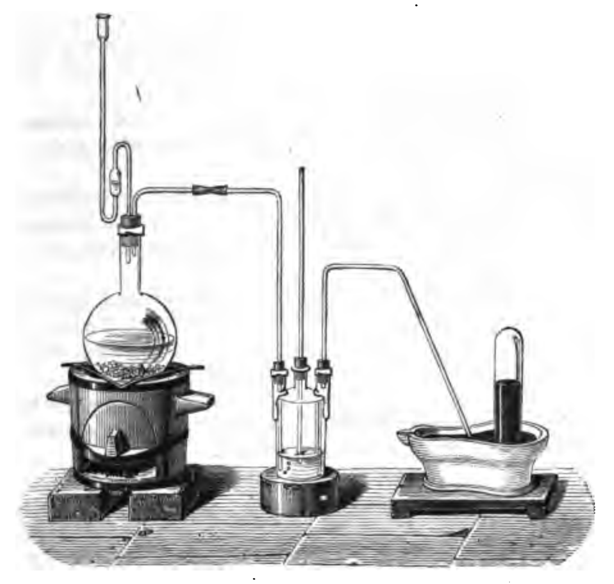


Fig. 129. — Préparation de l'acide sulfhydrique par le sulfure d'antimoine.

229. Usages. — L'acide sulfhydrique est employé dans les laboratoires pour l'analyse des dissolutions métalliques. Certaines eaux minérales lui doivent leurs propriétés thérapeutiques.

SÉLÉNIUM (Se)	TELLURE (Te)
Équiv. en poids = 40	Équiv. en poids = 64,5
Équiv. en vol. = 1[vol]	Équiv. en vol. = 1[vol]

230. Propriétés. — Le *sélénium* et le *tellure* sont tous deux solides; mais tandis que le premier est mauvais conducteur de la chaleur, et ressemble aux métalloïdes, comme le soufre; le second est bon conducteur de la chaleur et doué de l'éclat métallique.

Le sélénium est noir quand on le prend en masse, il est rouge quand on l'obtient à l'état pulvérulent par précipité chimique (fleur de sélénium analogue à la fleur du soufre). Le tellure est d'un blanc grisâtre presque aussi brillant que l'argent.

La densité du sélénium solide est 4,3; celle du tellure 6,26.

Le sélénium fond à 217° et bout vers 700°. Le tellure fond vers 400° et entre en ébullition au rouge.

La densité de vapeur de ces deux corps a été déterminée par MM H. Sainte-Claire Deville et L. Troost à la température de 1400°; elle est égale à 5,7 pour le sélénium et à 9 pour le tellure.

Chauffés au contact de l'air, le sélénium et le tellure brûlent avec une flamme bleue en donnant de l'acide *sélénieux* SeO^2, ou de l'acide *tellureux* TeO^2

L'acide nitrique et l'eau régale donnent également ces mêmes acides. L'affinité du sélénium et du tellure pour l'oxygène est donc moindre que celle du soufre, qui, avec l'acide nitrique et l'eau régale, donne de l'acide sulfurique.

Les acides *sélénique* et *tellurique* ne prennent naissance que lorsque l'oxydation a lieu en présence d'une base énergique. C'est ce qu'on réalise en chauffant ces corps avec de l'azotate de potasse. Les séléniates et les tellurates sont isomorphes avec les sulfates.

Le sélénium et le tellure forment avec l'hydrogène des acides *sélénhydrique* HSe, et *tellurhydrique* HTe, d'une odeur nauséabonde, et qui sont encore plus délétères que l'acide sulfhydrique.

CHAPITRE VII

Chlore et ses composés. — Brome. — Iode. — Fluor.

—

CHLORE (Cl)

Équiv. en poids = 35,5 Équiv. en vol. = 2^{vol}

231. Historique. — Le chlore a été découvert par Scheele en 1774. Il a été longtemps regardé comme une combinaison d'acide muriatique (chlorhydrique) et d'oxygène; aussi l'appelait-on acide *muriatique oxygène*. En 1809, Gay-Lussac et Thenard, en France, et surtout Davy en Angleterre montrèrent qu'on devait le considérer comme un corps simple.

232. Propriétés physiques. — Le chlore est un gaz jaune verdâtre, d'une odeur forte et suffocante.

Sa densité est 2,44. Un litre de ce gaz pèse $1^{gr},293 \times 2,44 = 3^{gr},16$.

Il est soluble dans l'eau. Cette solubilité atteint son maximum à 8°, l'eau en dissout alors 3 fois son volume. Ce gaz se liquéfie à — 40, sous la pression atmosphérique, ou à + 15° sous la pression de 4 atmosphères. Pour réaliser cette liquéfaction, on met des cristaux d'*hydrate de chlore* dans un tube recourbé en verre vert. Après avoir rempli l'une des branches avec ces cristaux, on ferme l'extrémité du tube. Il suffit de chauffer légèrement la branche qui contient l'hydrate de chlore, pendant que l'autre extrémité plonge dans un mélange réfrigérant.

On n'a jamais pu le solidifier.

Respiré, même en petite quantité, il provoque la toux; en grande quantité, il occasionne des crachements de sang.

233. Propriétés chimiques. — Le chlore, étant le corps le plus électro-négatif après l'oxygène (4), n'a pas d'affinité pour lui. Aussi ne se combine-t-il jamais *directement* avec ce gaz; les composés qu'il forme avec lui sont très-instables.

234. Action sur l'hydrogène. — La propriété caractéristique du chlore, celle qui intervient dans presque toutes ses réactions et qui détermine ses principales applications, est son affinité pour l'hydrogène. Si l'on mélange dans un flacon, volumes égaux de chlore et d'hydrogène, il ne se produit rien dans l'obscurité; mais à la lumière diffuse, la combinaison s'effectue peu à peu. — A la lumière solaire, la combinaison est instantanée, et le flacon vole en éclats; aussi doit-on, quand on veut répéter cette expérience, avoir la précaution de diriger de loin les rayons solaires à l'aide d'un miroir sur le flacon préalablement placé à l'ombre.

Si on avait présenté une bougie à l'orifice du flacon, la combinaison se serait encore effectuée, mais moins vivement, parce que la combustion ne se propage que de proche en proche.

235. Chlore insolé. — Le chlore, exposé aux rayons solaires, acquiert la propriété de se combiner à l'hydrogène, même dans l'obscurité (Draper); ses affinités chimiques sont alors exaltées, comme celles de l'*oxygène ozonisé*

236. Action sur les autres métalloïdes. — Le *phosphore*, introduit à l'aide d'une coupelle dans un flacon plein de chlore, s'y enflamme spontanément (*fig.* 130), et produit du perchlorure de phosphore solide $PhCl^5$, si le chlore est en excès. Il produirait du protochlorure liquide si le phosphore était en excès.



Fig. 130.
Combustion du phosphore dans le chlore.

L'*arsenic* et l'*antimoine* en poudre, projetés dans un flacon plein de

chlore, y brûlent avec éclat, en donnant du chlorure d'arsenic ou d'antimoine.

Le soufre, déposé au fond d'une éprouvette à pied, se combine avec le chlore, qu'on y fait arriver par un tube à dégagement. Si l'on arrête l'expérience avant que tout le soufre ait disparu, on a du protochlorure de soufre, S^2Cl. S'il y a excès de chlore, on a du bichlorure, SCl.

236 *bis*. Action des métaux. — Le mercure se combine à la température ordinaire avec le chlore; aussi ne peut-on pas recueillir ce gaz sur la cuve à mercure.

Le cuivre, chauffé au rouge sombre, brûle dans un flacon de chlore en donnant du chlorure que l'on voit tomber en gouttelettes. Pour faire l'expérience, on emploie une spirale de cuivre, dont on chauffe légèrement l'extrémité inférieure, et qu'on plonge ensuite dans un flacon plein de chlore. On opère comme pour la combustion du fer dans l'oxygène.

237. Action sur les composés hydrogénés. — L'affinité du chlore pour l'hydrogène peut faire prévoir son action sur les composés qui contiennent ce gaz.

1° Action sur l'eau. — Le chlore décompose l'eau sous l'influence des rayons solaires et met en liberté de l'oxygène;

$$Cl + HO = HCl + O.$$

Aussi la dissolution de chlore doit-elle être conservée dans des flacons noirs.

Cette réaction explique comment le chlore joue le rôle de corps oxydant

La décomposition de l'eau se fait rapidement quand on fait passer du chlore et de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

Elle s'effectue à la température ordinaire et en l'absence des rayons solaires quand, en même temps que le chlore, on fait agir un corps avide d'oxygène. C'est ainsi qu'en présence de l'acide sulfureux on a la réaction

$$SO^2 + 2HO + Cl = SO^3,HO + HCl.$$

On obtient des réactions analogues avec les acides arsénieux et phosphoreux.

En présence d'un sel de protoxyde de fer, le chlore décompose également l'eau et fait passer le protoxyde de fer à l'état de sesquioxyde.

$$2FeO,SO^3 + HO + Cl = Fe^2O^3,2SO^3 + HCl.$$

La transformation du sel se reconnaît à l'aide de l'ammoniaque, qui, versée dans le sel de protoxyde, donne un précipité verdâtre, et dans le sel de sesquioxyde un précipité jaune rouille.

2° Action sur l'acide sulfhydrique. — Le chlore décompose l'acide sulfhydrique, s'empare de l'hydrogène et met le soufre en liberté :

$$HS + Cl = HCl + S.$$

Cette action est utilisée pour purifier l'air infecté d'acide sulfhydrique.

3° Action sur l'ammoniaque. — Le chlore décompose l'ammoniaque, et donne de l'azote et du chlorhydrate d'ammoniaque :

$$4AzH^3 + 3Cl = Az + 3AzH^3,HCl.$$

Cette réaction peut être réalisée de différentes façons : on peut, dans un tube rempli aux $\frac{9}{10}$ d'une dissolution de chlore, verser une dissolution ammoniacale, boucher alors le tube et le renverser sur la cuve à eau : l'ammoniaque, plus légère, se mêle au chlore, et l'on voit les bulles d'azote gagner le sommet de l'éprouvette.

On peut encore faire passer un courant de chlore dans un flacon contenant une dissolution concentrée d'ammoniaque. Chaque bulle de chlore produit alors une sorte d'*éclair* en arrivant dans le liquide.

Enfin, si l'on fait passer le chlore bulle à bulle dans une éprouvette pleine de gaz ammoniac, chaque bulle produit une petite explosion.

238. Action sur les oxydes. — Le chlore agit de différentes manières sur les oxydes métalliques. En présence d'une dissolution étendue et froide de potasse, il donne du *chlorure de potassium* et de *l'hypochlorite de potasse* (eau de Javelle) :

$$2KO + 2Cl = KCl + KO,ClO.$$

Si la dissolution de potasse était concentrée, la réaction déterminerait une élévation de température, et l'hypochlorite se transformerait en *chlorure* et en *chlorate;* on aurait la réaction suivante :

$$6KO + 6Cl = 5KCl + KO,ClO^5.$$

239. Action sur les matières colorantes. — Le chlore agissant par son affinité pour l'hydrogène, décompose les matières colorantes ; une dissolution de chlore décolore le tournesol, l'indigo, l'encre. Avec ce dernier corps, il reste une tache jaune de sesquioxyde de fer, que l'on peut faire disparaître en la dissolvant par l'acide chlorhydrique.

240. État naturel. — Le chlore existe dans la nature à l'état de chlorure de sodium, dans les mines de sel gemmé et dans certaines sources ; à l'état de chlorure de sodium et de magnésium dans les eaux de la mer.

241. Préparation. — On l'obtient en chauffant dans un ballon de verre du bioxyde de manganèse avec de l'acide chlorhydrique (*fig.* 131). Le gaz qui se dégage passe dans un flacon laveur, où il abandonne l'acide chlorhydrique entraîné, puis dans une éprouvette à chlorure de calcium, où il se dessèche.

Comme on ne peut le recueillir ni sur l'eau, ni sur le mercure, on le recueille dans l'air en utilisant sa grande densité. Pour cela, on fait arriver le tube à dégagement au fond d'un flacon. Le chlore chasse peu à peu l'air, qui est plus léger que lui, et le flacon prend la teinte verte du

chlore. Il s'est formé dans cette opération du chlorure de manganèse, du chlore et de l'eau :

$$MnO^2 + 2HCl = 2HO + MnCl + Cl.$$

On peut encore préparer le chlore par l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de manganèse et le chlorure de sodium :

$$NaCl + MnO^2 + 2SO^3,HO = NaO,SO^3 + MnO,SO^3 + 2HO + Cl.$$

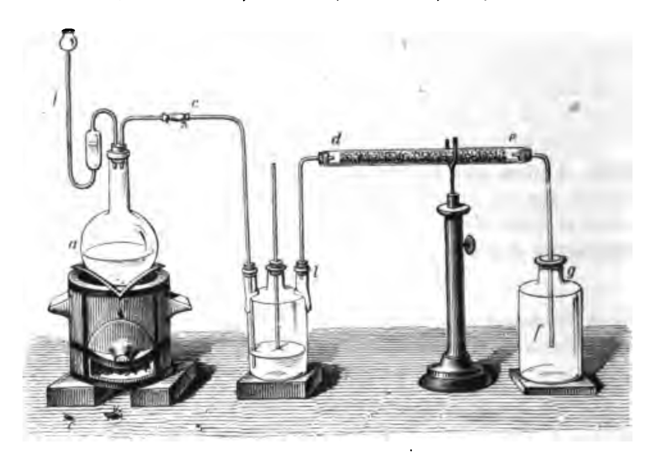


Fig. 131. — Préparation du chloré sec.

Quand on veut avoir une dissolution de chlore, on fait passer le gaz dans une série de flacons de Woulf, à la suite desquels on a placé une dissolution alcaline pour absorber l'excès de gaz (*fig.* 132).

Cette dissolution, refroidie à 0°, laisse déposer des cristaux d'hydrate de chlore, ayant pour formule $Cl + 10HO$. Ce sont ces cristaux que l'on emploie pour préparer le chlore liquide.

242. Usages du chlore. — Le chlore est surtout employé pour la fabrication du chlorure de chaux destiné au blanchiment des toiles et à celui des chiffons avec lesquels on fait le papier.

Berthollet le premier a appliqué le chlore au blanchiment des toiles. On trempe la toile à blanchir dans une dissolution de chlore et on la lave ensuite dans une lessive alcaline qui dissout la matière brune formée sous l'influence du chlore. Cette matière brune ne se formait que très-lentement dans l'ancien procédé, où la toile devait rester exposée pendant plusieurs mois sur une prairie, d'où on la retirait de temps en temps pour la lessiver.

On l'utilise encore pour enlever les taches d'encre, pour décomposer l'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque des fosses d'aisances, ainsi que pour détruire les miasmes (Guyton de Morveau).

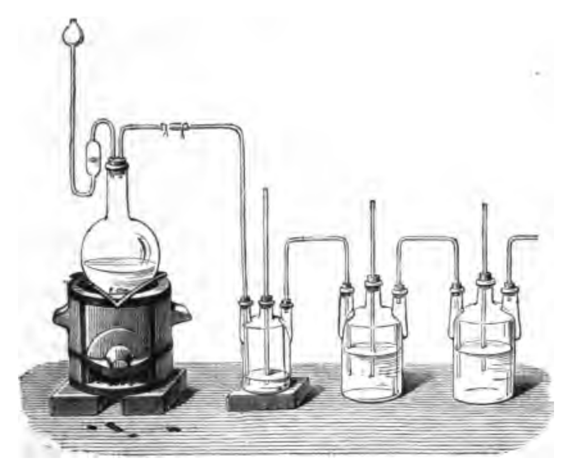


Fig. 132. — Préparation de la dissolution de chlore.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE.

Le chlore forme avec l'oxygène cinq composés :

L'acide	hypochloreux.	ClO.
—	chloreux.	ClO^3.
—	hypochlorique.	ClO^4.
—	chlorique.	ClO^5.
—	perchlorique.	ClO^7.

Nous ne dirons que quelques mots de leurs propriétés principales.

Tous ces acides se décomposent facilement par la chaleur. Le plus stable est l'acide perchlorique; les autres se transforment tous par une élévation de température bien ménagée en acide perchlorique, chlore et oxygène ; une élévation brusque de température les décompose avec explosion en chlore et oxygène. Tous ces composés sont des oxydants très-énergiques, par suite de leur facile décomposition.

ACIDE CHLORHYDRIQUE (HCl)

Équiv. en poids = 36,5 Équiv. en poids = 4

243. Cet acide, dont les propriétés et le mode de préparation furent indiqués par Glauber, s'appela longtemps *esprit de sel marin*. Lavoisier lui donna le nom d'*acide muriatique*, et le considéra comme un composé oxygéné, en partant de cette idée que l'oxygène seul pouvait former des acides. Gay-Lussac et Thenard montrèrent enfin qu'il ne contient que du chlore et de l'hydrogène.

244. **Propriétés physiques**. — L'acide chlorhydrique est un gaz incolore, d'une odeur piquante, d'une saveur très-acide.

Sa densité est 1,247. Le poids d'un litre de cet acide est donc $1^{gr}.293 \times 1,247 = 1,614$.

Il est très-soluble dans l'eau, qui en dissout 480 fois son volume à la température ordinaire. L'absorption de l'acide chlorhydrique pur par l'eau est instantanée. Si l'on plonge dans une terrine pleine d'eau une éprouvette pleine de ce gaz pur, reposant sur une soucoupe qui contient du mercure, il suffira de soulever l'éprouvette pour que l'eau s'y précipite avec une violence capable de la briser. Si le gaz est mêlé d'un peu d'air, l'ascension de l'eau se fera bien moins rapidement. — Un morceau de glace fond immédiatement dans le gaz acide chlorhydrique qu'il absorbe.

Ce gaz a été liquéfié par Faraday, soit par un froid de — 50° à la pression ordinaire, soit sous la pression de 40 atmosphères à la température ordinaire.

245. **Propriétés chimiques**. — L'acide chlorhydrique est un acide énergique, fumant à l'air : il s'empare de la vapeur d'eau qui existe dans l'atmosphère, et forme un composé dont la force élastique est moindre que celle de la vapeur d'eau. Aussi se précipite-t-il sous forme de brouillard.

L'acide chlorhydrique est indécomposable par la chaleur. Une longue série d'étincelles le décompose partiellement en chlore et en hydrogène.

246. **Action des métalloïdes et des métaux**. — Presque tous les métalloïdes sont sans action sur l'acide chlorhydrique. Beaucoup de métaux, entre autres le fer, le zinc et l'étain, le décomposent à froid en donnant de l'hydrogène et un chlorure métallique :

$$Zn + HCl = H + ZnCl.$$

247. **Action de l'eau**. **Hydrates**. — La dissolution saturée d'acide à basse température a pour densité 1,21 ; elle contient 40 pour 100 d'acide. Elle peut se représenter par la formule

$$HCl + 6HO.$$

Ce liquide répand d'épaisses fumées au contact de l'air; il laisse peu à peu échapper une grande quantité de gaz à la température ordinaire. Sa composition peut alors être représentée par la formule

$$HCl + 12HO.$$

Cette dissolution chauffée abandonne une nouvelle quantité de gaz, et la température s'élève jusqu'à 110°. Le produit qui distille alors a pour formule

$$HCl + 16HO.$$

Sa densité est 1,10.

248. Composition. — On peut déterminer la composition de l'acide chlorhydrique par analyse ou par synthèse.

1° ANALYSE. — Dans une cloche courbe contenant 100 volumes de gaz acide chlorhydrique, on fait passer un globule de potassium, que l'on chauffe ensuite avec une lampe à alcool (*fig.* 133). Le potassium, s'emparant du chlore, met l'hydrogène en liberté. Il reste à la fin de l'expérience 50 volumes d'hydrogène.

Si de la densité de l'acide chlorhydrique.	1,2470
on retranche la demi-densité de l'hydrogène.	0,0346
il reste sensiblement la demi-densité du chlore.	1,2124

Donc l'acide chlorhydrique est formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène, sans condensation.



Fig. 133.
Analyse de l'acide chlorhydrique.

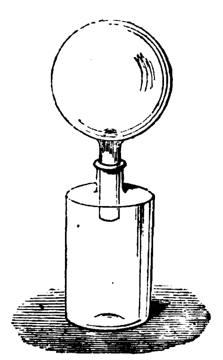


Fig. 134.
Synthèse de l'acide chlorhydrique.

2° SYNTHÈSE. — Après avoir rempli de chlore sec, à la manière ordinaire, un flacon dont le col est usé à l'émeri, on remplit d'hydrogène sec un ballon de même capacité et dont le col peut, en pénétrant dans celui du flacon, le boucher hermétiquement (*fig.* 134). Les deux vases étant

réunis, on les abandonne quelque temps à la lumière diffuse; la combinaison s'effectue lentement, et la teinte du chlore disparaît. On achève la combinaison par une exposition aux rayons solaires.

Si on ouvre alors les vases sur la cuve à mercure, on reconnaît que le volume n'a pas varié, et qu'il ne reste pas trace de chlore ni d'hydrogène, car le mercure n'est pas attaqué, et l'eau dissout le gaz sans résidu. On arrive donc encore à cette conclusion que le chlore et l'hydrogène se combinent à volumes égaux, sans condensation. Comme d'ailleurs l'équivalent en volumes du chlore est 2 volumes comme celui de l'hydrogène, il en résulte que l'équivalent en volume de l'acide chlorhydrique est 4 volumes.

249. État naturel. — Cet acide se dégage des volcans en activité. Il se trouve aussi, avec l'acide sulfurique, dans le *Rio-Vinagre* qui, descend de la chaîne des Andes, en Amérique.

250. Préparation. — On prépare l'acide chlorhydrique en mettant dans un ballon de verre du chlorure de sodium (sel marin) avec de l'acide

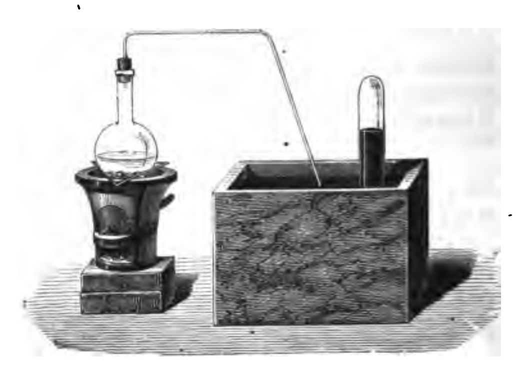


Fig. 135. — Préparation de l'acide chlorhydrique.

sulfurique. La réaction commence à froid, il faut ensuite chauffer pour l'achever (*fig.* 135).

Quand on emploie le sel marin ordinaire, il ne faut ajouter l'acide sulfurique que peu à peu, afin d'éviter un trop grand boursouflement. On peut mettre tout l'acide à la fois quand on emploie le sel fondu.

Le gaz qui se dégage passe d'abord dans un flacon laveur où il abandonne l'acide sulfurique entraîné; il se rend ensuite dans une éprouvette sur le mercure.

La réaction qui se produit ici est la suivante :

$$NaCl + HO,SO^3 = NaO,SO^3 + HCl.$$

Quand on veut préparer une dissolution d'acide chlorhydrique, on fait passer le gaz dans un appareil de Woulf. Les flacons doivent être à moitié pleins d'eau distillée; les tubes (*fig.* 136) n'ont besoin que de plonger très-peu, car la dissolution, étant plus dense que l'eau, tombe au fond au fur et à mesure qu'elle se sature.

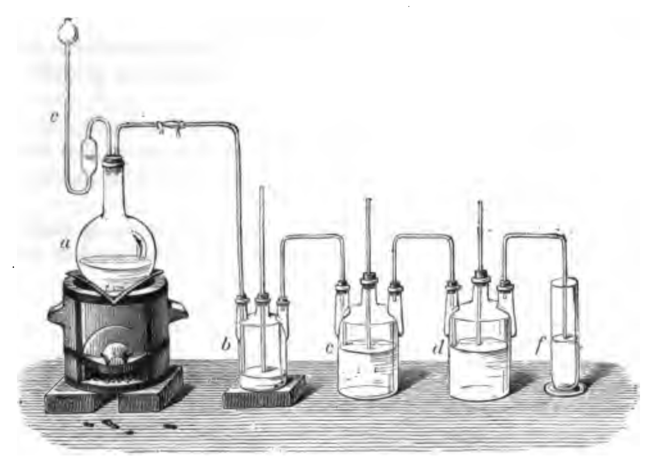


Fig. 136. — Préparation de la dissolution d'acide chlorhydrique.

251. Usages. — L'acide chlorhydrique est surtout employé pour préparer le chlore destiné à la fabrication du chlorure de chaux. Il sert, à l'état de dissolution, dans les laboratoires, pour préparer l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique; il peut remplacer l'acide sulfurique dans la préparation de l'hydrogène.

EAU RÉGALE

252. Propriétés. Composition. — C'est un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique. On l'appelle eau régale parce qu'elle dissout l'or (*le roi des métaux*) et le platine inattaquables par les acides séparés. On peut mettre en évidence cette propriété à l'aide de l'expérience suivante : Deux ballons contenant, outre une feuille d'or, l'un de l'acide azotique, l'autre de l'acide chlorhydrique peuvent être chauffés sans que la feuille d'or soit attaquée; mais si l'on vient à verser le contenu de l'un d'eux dans l'autre, de manière à mélanger les deux acides, on voit immétement l'or disparaître.

L'eau régale est un liquide jaune rougeâtre; elle agit surtout par le chlore à l'état naissant qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide azotique.

BROME (Br)	IODE (Io)
Équiv. en poids = 80	Équiv. en poids = 127
Équiv. en vol. = 2^{vol}	Équiv. en vol. = 2^{vol}

Le BROME a été découvert en 1826, dans les eaux mères des marais salants, par M. Balard, qui en a étudié toutes les propriétés.

L'IODE avait été trouvé par Courtois en 1811 dans les eaux mères des soudes de varechs. C'est Gay-Lussac qui en a fait connaître les propriétés en 1813.

253. Propriétés physiques. — Le *brome* est un liquide rouge noirâtre, d'une densité égale à 2,97 à la température ordinaire. Il se solidifie à — 7° en une masse gris de plomb. Le *brome* bout à 63 degrés ; la densité de sa vapeur est 5,97.

L'*iode* est solide, gris d'acier, d'un éclat presque métallique ; sa densité est 5. Il fond à 107° et bout à 180° ; sa vapeur est d'une belle couleur violette. La densité de cette vapeur est 8,716.

Le *brome* et l'*iode* ont une odeur désagréable et caractéristique.

254. Propriétés chimiques. — Le *brome* et l'*iode* se comportent comme le chlore. Ils forment avec les métaux des bromures et des iodures isomorphes des chlorures. Avec l'hydrogène, ils donnent des acides bromhydrique et iodhydrique, gazeux, incolores, très-solubles dans l'eau, et qui, au contact de l'air, répandent d'abondantes fumées comme l'acide chlorhydrique.

L'affinité de ces corps pour l'*hydrogène* et les métaux est cependant moindre que celle du chlore ; ainsi, le brome ne se combine directement avec l'hydrogène que sous l'influence de la chaleur, l'iode ne se combine directement avec l'hydrogène que sous une pression supérieure à l'atmosphère ou en présence de la mousse de la platine. — Le chlore déplace le brome des bromures et de l'acide bromhydrique. Le chlore et le brome déplacent l'iode des iodures et de l'acide iodhydrique.

L'affinité pour l'oxygène suit un ordre inverse ; ainsi, l'affinité du brome pour l'*oxygène* est plus grande que celle du chlore ; celle de l'iode est encore supérieure à celle du brome. Aussi les acides bromique et iodique sont-ils plus stables que l'acide chlorique.

Le brome et l'iode sont, comme le chlore, très-dangereux à respirer ; ils désorganisent les muqueuses.

255 Réactifs de l'iode. — La propriété caractéristique de l'iode est la coloration bleue que des traces de ce corps en dissolution dans l'eau développent à la température ordinaire au contact de l'empois d'amidon.

Pour reconnaître la présence d'une iodure dans une liqueur, il suffit d'ajouter un peu d'empois d'amidon, puis quelques gouttes d'une dissolution de chlore. L'iode, mis en liberté, colore immédiatement l'amidon en bleu

256. État naturel. Usages. — Le brome et l'iode existent dans les eaux de la mer. C'est là que le puisent les varechs et les éponges. L'huile de foie de morue doit ses propriétés à l'iode qu'elle contient.

Le brome et l'iode sont employés dans les laboratoires. En photogrpahie on les utilise concurremment avec le chlore parce que la lumière attaque les chlorure bromure et iodure d'argent. L'iode est de plus employé en médecine.

IODURE D'AZOTE

257. Nous avons déjà dit que le chlore forme avec l'azote un composé qui détone spontanément avec une violence extrême. L'iode forme aussi avec l'azote un corps détonant, mais qui, préparé en petite quantité, n'est nullement dangereux. On l'obtient en broyant un peu d'iode avec une dissolution d'ammoniaque. Il se forme une poudre noire qu'on fait sécher sur du papier à filtre. Humide, il peut être manié sans inconvénient, mais, dès qu'il est sec, il détone par le simple contact d'une barbe de plume. Sa formule paraît être : $Az^2H^3I^3$. C'est donc de l'ammoniaque dans lequel moitié de l'hydrogène a été remplacé par de l'iode.

FLUOR (Fl)

Équiv. en poids = 19 Équiv. en vol. = »

258. Le fluor n'a pas encore été isolé. On admet depuis Ampère l'existence de cet élément, en se fondant sur ce que le *spath fluor* (minéral regardé comme étant le fluorure de calcium) donne, avec l'acide sulfurique, du sulfate de chaux et un gaz fumant à l'air comme les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhyhrique, et formant, avec les métaux des corps analogues aux chlorure, bromure et iodure correspondants.

ACIDE FLUORHYDRIQUE (HFl)

Équiv. en poids = 20 Équiv en vol. = 4^{vol}

259. Propriétés physiques. — Anhydre, il est gazeux. Hydraté, et au maximum de concentration, c'est un liquide incolore, fumant à l'air, d'une odeur très-piquante. Sa densité est 1,06, il bout à 15°. Versé dans l'eau, il fait entendre un sifflement aigu.

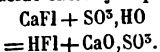
260. Propriétés chimiques. — Il attaque tous les métaux, sauf l'or, l'argent et le platine. Sa proprieté la plus remarquable consiste dans son action sur la silice, avec laquelle il forme de l'eau et du fluorure de silicium.

$$3HFl + SiO^3 = SiFl^3 + 3HO.$$

On utilise cette propriété dans la gravure sur verre.

261. Préparation. — On chauffe légèrement du fluorure de cal-

cium pulvérisé et de l'acide sulfurique dans une cornue de plomb (*fig.* 137) formée de trois parties : la panse, le dôme muni d'un col, et le récipient, espèce de tube recourbé qui doit être entouré de glace. La formule suivante, qui représente la réaction, montre l'analogie de cette préparation et de celle de l'acide chlorhydrique.



$$CaFl + SO^3,HO = HFl + CaO,SO^3.$$



Fig. 137.
Préparation de l'acide fluorhydrique.

L'acide hydraté recueilli dans le récipient doit être conservé dans une bouteille en argent ou en gutta-percha.

Usages. — La propriété d'attaquer la silice est utilisée dans les laboratoires pour l'analyse des silicates.

Elle est mis à profit dans les arts pour la gravure sur verre. Le verre est d'abord enduit d'une couche mince de vernis (formé en fondant en-

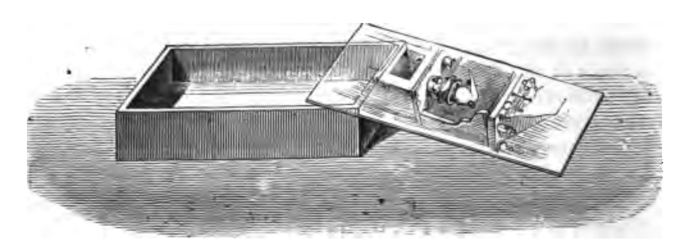


Fig. 138. — Gravure à l'acide fluorhydrique.

semble 3 parties de cire et 1 partie d'essence de térébenthine). Dès que le vernis est refroidi, on trace avec une pointe les traits que l'on veut reproduire, en ayant soin d'y mettre à nu la surface du verre. Pour faire agir alors la vapeur d'acide fluorhydrique, on met dans un vase plat, en plomb (*fig.* 138) ou en terre, du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique concentré, et après avoir placé au-dessus la lame de verre, on chauffe doucement. La vapeur réagit et l'opération est terminée en quelques minutes. On enlève la lame et on la chauffe pour fondre le vernis qu'on retire en frottant avec un linge. Les traits apparaissent alors opaques sur la lame transparente.

Au lieu d'exposer le verre aux vapeurs, on peut le recouvrir d'acide

fluorhydrique étendu d'eau. L'attaque se produit encore, mais les traits, au lieu d'être opaques, sont transparents, et par suite, moins visibles.

C'est au moyen de l'acide fluorhydrique que l'on grave les divisions sur les tiges des thermomètres et sur les burettes ou pipettes graduées.

CHAPITRE VIII

SULFURE DE CARBONE. — CYANOGÈNE. — ACIDE CYANHYDRIQUE. — BORE ET SILICIUM. — ACIDE BORIQUE. — ACIDE SILICIQUE.

SULFURE DE CARBONE

Équiv. en poids = 38 Équiv. en vol. = 2^{vol}

262. Propriétés physiques. — C'est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur fétide.

Sa densité est 1,293. Il bout à 45°. La densité de sa vapeur est 2,645. Quand on l'évapore dans le vide, il produit un froid de — 60°.

Il dissout le soufre et le phosphore qui peuvent ensuite se déposer sous forme de cristaux par l'évaporation lente du liquide.

Il est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et l'éther.

263. Propriétés chimiques. — Le sulfure de carbone est indécomposable par la chaleur. Il est très-combustible : il brûle avec une flamme bleue en donnant de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique.

$$CS^2 + 6O = CO^2 + 2SO^2.$$

La vapeur de sulfure de carbone produit avec l'oxygène ou l'air des mélanges qui détonent avec violence.

Les métaux décomposent le sulfure de carbone en donnant un sulfure et du charbon.

Le sulfure de carbone joue le rôle d'*acide* vis-à-vis des sulfures alcalins ; on obtient ainsi des ***sulfocarbonates***, analogues aux carbonates. De là le nom d'acide ***sulfocarbonique*** donné à ce corps.

Exemples : Sulfocarbonate de sulfure de potassium KS,CS^2.
— — de sodium NaS,CS^2.

264. Préparation. — On l'obtient en faisant passer de la vapeur de soufre sur du charbon chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Ce tube, placé dans un fourneau à réverbère incliné (*fig.* 139), contient de la braise concassée. Son extrémité supérieure est fermée à l'aide d'un bouchon qu'on peut ôter ou remettre à volonté ; l'extrémité inférieure est munie d'une allonge recourbée qui pénètre dans un récipient contenant de l'eau et refroidi. Quand le tube est porté au rouge, on introduit un morceau de soufre et on rebouche. Le soufre fond, coule vers la partie chaude,

et, se vaporisant, rencontre le charbon, avec lequel il donne du sulfure de carbone qui va se condenser dans l'allonge et dans l'eau du flacon. Il se dégage par le tube du récipient des gaz étrangers qui proviennent de l'hydrogène du charbon et de l'eau du bouchon.

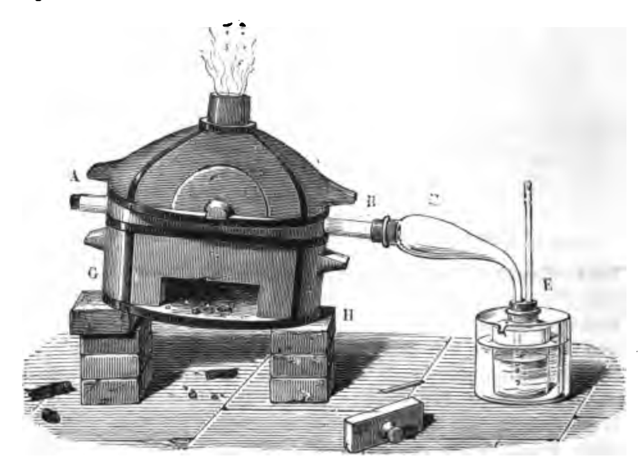


Fig. 139. — Préparation du sulfure de carbone.

Le sulfure de carbone qui s'est rassemblé au fond de l'eau est coloré par un peu de soufre qu'il tient en dissolution. On le sépare de l'eau, puis, après l'avoir desséché en l'agitant avec des morceaux de chlorure de calcium, on le distille au bain-marie en ayant soin que les vapeurs ne puissent pas se dégager dans le voisinage du fourneau.

265. Usages. Le sulfure de carbone sert principalement à la vulcanisation du caoutchouc. Pour cela on fait dissoudre du soufre dans le sulfure et on trempe dans cette dissolution le caoutchouc auquel on veut communiquer la propriété de garder son élasticité, même aux plus basses températures.

CYANOGÈNE ($C^2Az = Cy$)

Équiv. en poids = 26 Équiv. en vol. = 2^{vol}

266. Historique. — Le *cyanogène*, ainsi nommé parce qu'il existe comme partie essentielle dans le bleu de Prusse, a été obtenu en 1814 par Gay-Lussac. Ce fut le premier exemple d'un corps composé jouant le rôle d'un corps simple dans ses combinaisons. Il se conduit, en effet, vis-à-vis de l'hydrogène et des métaux, comme un radical analogue au chlore, au brome et à l'iode.

267. Propriétés physiques. — Le cyanogène est un gaz incolore d'une odeur vive et pénétrante, rappelant celle du kirsch, d'une saveur amère. Sa densité est 1,806.

L'eau en dissout 4 fois son volume à la température ordinaire.

On peut le liquéfier à — 20° sous la pression de 4 atmosphères, ou à la pression ordinaire à la température produite par l'évaporation rapide de l'acide sulfureux. Le cyanogène liquéfié produit en s'évaporant un froid capable d'amener à l'état solide la partie non vaporisée.

268. Propriétés chimiques. — Le cyanogène est un corps combustible ; il brûle avec une flamme pourpre caractéristique en se transformant en azote et acide carbonique :

$$C^2Az + 4O = 2CO^2 + Az.$$

Il forme avec l'oxygène un mélange détonant.

Le cyanogène ne se combine directement avec aucun métalloïde, quoiqu'il puisse former avec la plupart d'entre eux des combinaisons définies.

Il s'unit directement avec le potassium et le sodium, indirectement avec tous les autres métaux. Les cyanures sont isomorphes des chlorures, bromures et iodures.

La dissolution du cyanogène dans l'eau s'altère rapidement et se colore

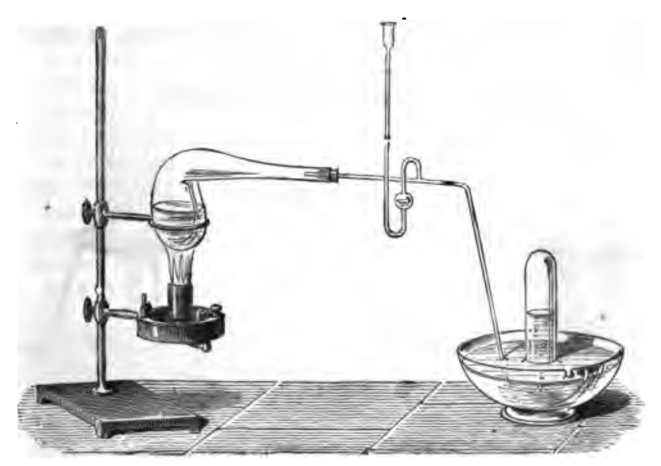


Fig. 140. — Préparation du Cyanogène.

en brun ; elle contient alors du carbonate, du cyanhydrate et de l'oxalate d'ammoniaque.

269. État naturel. — Production. — Le cyanogène n'existe pas isolé, il se forme chaque fois que le carbone et l'azote libre ou à l'état

naissant se trouvent, à une température convenable, en présence d'un alcali ou d'un carbonate alcalin. — C'est ainsi qu'on obtient du cyanure de potassium, quand on calcine des matières azotées, telles que du sang, des muscles ou de la corne avec du carbonate de potasse.

On produit également un cyanure quand on fait passer un courant d'azote ou d'air sur des charbons imprégnés de potasse ou sur un mélange de carbonate de baryte et de charbon.

L'ammoniaque passant sur des charbons chauffés au rouge donne du cyanhydrate d'ammoniaque.

270. Préparation. — On obtient le cyanogène en chauffant dans une petite cornue de verre du cyanure de mercure bien sec (*fig.* 140). Ce corps se décompose en mercure qui tapisse le col de la cornue, et en cyanogène qu'on recueille sur la cuve à mercure. Il reste dans la cornue une matière solide brune qui a la même composition que le cyanogène et qu'on appelle le *paracyanogène.*

ACIDE CYANHYDRIQUE ($HC^2Az = HCy$)

Équiv. en poids = 27 Équiv. en vol. = 4^{vol}

271. Propriétés. — L'acide cyanhydrique, découvert par Scheele, a été appelé acide *prussique* parce qu'il existe dans le bleu de Prusse. C'est un liquide incolore, d'une odeur d'amandes amères. Sa densité est 0,69. Il bout à 26°,5 et se solidifie à — 15°.

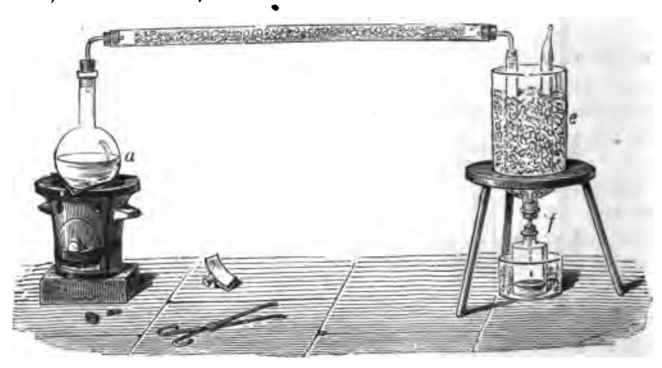


Fig. 141. — Préparation de l'acide cyanhydrique.

C'est le plus violent de tous les poisons. Son action est instantanée.

L'acide cyanhydrique ne se conserve pas. Il brûle au contact de l'air avec une flamme pourpre en donnant de l'acide carbonique, de l'eau et de l'azote:

$$HC^2Az + 5O = HO + 2CO^2 + Az.$$

Il ressemble à l'acide chlorhydrique par ses propriétés chimiques.

272. Préparation.—On le prépare en chauffant dans un petit ballon de verre (*fig.* 141) du cyanure de mercure et de l'acide chlorhydrique :

$$HgCy + HCl = HgCl + HCy.$$

La vapeur, après avoir passé sur du marbre, qui la débarrasse de l'acide chlorhydrique entraîné, et sur du chlorure de calcium, qui retient l'eau, va se condenser dans un tube en U, entouré d'un mélange réfrigérant.

BORE (Bo)	SILICIUM (Si)
Équiv. en poids = 11	Équiv. en poids = 21
Équiv. en vol. = »	Équiv. en vol. = »

Le bore et le silicium ont été découverts en 1808, le premier par Gay-Lussac et Thenard, le second par Berzelius. On ne les connaissait qu'à l'état de poussière amorphe jusqu'à l'époque où M. H. Sainte-Claire Deville (avec la collaboration de M. Wöhler pour le bore) a obtenu ces métalloïdes à l'état graphitoïde et à l'état cristallin.

273. Propriétés physiques. — Le bore et le silicium sont des corps solides, très-réfractaires, qui présentent de grandes analogies avec le carbone. Comme lui ils peuvent exister à trois états :

1° A l'*état amorphe*, ce sont des poussières vertes ou brunes;

2° A l'*état graphitoïde*, ils se présentent en lamelles hexagonales analogues au graphite;

3° A l'*état cristallin*, ils ont la forme d'octaèdres réguliers avec les mêmes modifications que le diamant.

Le bore cristallisé est presque aussi dur que le diamant; ce dernier corps a pu être usé par de la poussière de bore.

Le silicium fond au rouge vif; le bore résiste à toutes les températures de nos fourneaux.

Comme le carbone, ces deux métalloïdes ne se dissolvent que dans un métal en fusion; le bore se dissout dans l'aluminium, le silicium se dissout dans l'aluminium et dans le zinc.

274. Propriétés chimiques. — De même que le charbon ordinaire, le bore et le silicium amorphes brûlent dans l'oxygène à une température peu élevée; à l'état graphitoïde ils résistent mieux à l'action de l'oxygène; enfin à l'état cristallin, ils ne brûlent qu'au rouge vif, et encore l'attaque n'est-elle que superficielle, parce qu'il se forme à la surface des cristaux une couche imperméable d'acide *borique* ou d'acide *silicique* fixes.

Le bore résiste comme le carbone à l'action de tous les acides, le silicium est attaqué par plusieurs d'entre eux.

ACIDE BORIQUE ($BoO^3,3HO$)

Équiv. en poids = 62   Équiv. en vol. = »

275. Propriétés physiques. — Ce corps se présente à l'état de paillettes cristallines, transparentes et incolores. Il est peu soluble à

froid, beaucoup plus soluble à chaud. L'alcool le dissout mieux et brûle alors avec une flamme verte caractéristique.

Chauffé, l'acide borique perd son eau de cristallisation, puis fond au rouge en une masse *vitreuse* qui se volatilise au rouge blanc. Cette propriété a été utilisée par Ebelmen pour reproduire des pierres précieuses : l'alumine, dissoute dans l'acide borique fondu, cristallise par l'évaporation lente de cet acide chauffé dans un four à porcelaine et donne le corindon, etc.

276. Propriétés chimiques. — L'acide borique rougit faiblement le tournesol à froid ; à l'ébullition, il le fait passer au rouge pelure d'oignon (Malaguti).

277. État naturel et préparation. — On trouve, dans certains lacs de l'Inde, du borate de soude ou *borax*. Ce sel, traité par l'acide chlorhydrique à la température de l'ébullition, donne de l'acide borique qui cristallise par refroidissement. La réaction peut être représentée par la formule

$$NaO,BoO^3 + HCl + 2HO = NaCl + BoO^3,3HO.$$

La plus grande quantité de l'acide borique actuellement employé vient de la Toscane, où il sort du sol par des crevasses appelées *suffioni*, avec de la vapeur d'eau et des gaz azote, acide carbonique, acide sulfhydrique, carbure d'hydrogène et hydrogène libre (Ch. Deville et F. Leblanc). On creuse autour de ces crevasses des bassins ou *lagoni*. L'eau agitée par la vapeur et les gaz qui se dégagent s'enrichit peu à peu ; on la fait passer d'un premier bassin dans un second, puis dans un troisième, et on la concentre ensuite dans des cuves en plomb chauffées par d'autres *suffioni*. Les eaux ainsi obtenues laissent déposer de l'acide borique par refroidissement. Cet acide est impur, il contient jusqu'à 20 °/₀ de matières étrangères. Pour le purifier, on le traite par le carbonate de soude qui, le transforme en borax. Ce borax, purifié par plusieurs cristallisations, n'a plus besoin que d'être traité par l'acide chlorhydrique pour donner de l'acide borique pur.

278. Usages.—La propriété que possèdent l'acide borique et le borax de dissoudre les oxydes métalliques les fait employer en bijouterie pour le décapage des métaux précieux que l'on veut souder.

SILICE ou ACIDE SILICIQUE (SiO^3)

Équiv. en poids = 45 Équiv. en vol. = »

279. Propriétés physiques. — Amorphe, c'est une poudre blanche, insoluble, insipide, rude au toucher. Elle ne fond qu'au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. Sa densité est 2,2.

Cristallisée, elle raye le verre. Sa densité est 2,6. On l'appelle quartz

ou cristal de roche (prismes hexagonaux terminés par des pyramides à six faces (*fig.* 142).

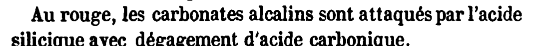


Fig. 142. Cristal de roche.

280. Propriétés chimiques. — L'acide silicique n'est attaqué que par l'acide fluorhydrique. La réaction représentée par la formule suivante est utilisée pour la gravure sur verre (**261**) :

$$SiO^3 + 3HFl = SiFl^3 + 3HO.$$

Les alcalis en dissolution dissolvent la silice gélatineuse à froid, et la silice calcinée, à l'ébullition ; le quartz est très-lentement attaqué.



Au rouge, les carbonates alcalins sont attaqués par l'acide silicique avec dégagement d'acide carbonique.

281. État naturel. — La silice constitue le quartz, le grès, le sable, la pierre meulière, le silex, l'agate. Il en existe dans les eaux courantes ; on la trouve dans les jets d'eau chaude qui, sortant des fissures du sol en Islande, constituent les *geisers*, analogues aux *suffioni* de Toscane. Combinés avec les bases, elle entre dans un grand nombre de roches. On peut reproduire artificiellement la silice en versant un acide, l'acide chlorhydrique, par exemple, dans un silicate de soude en dissolution dans l'eau.

La silice et les silicates, comme l'acide borique et le borax, dissolvent les oxydes métalliques. Aussi le forgeron qui veut souder deux barres de fer a-t-il soin de les saupoudrer de sable, qui, dissolvant l'oxyde formé, laisse en contact parfait les deux surfaces métalliques à réunir.

CHAPITRE IX

CLASSIFICATION DES MÉTALLOÏDES. — PROPRIÉTÉS SPÉCIALES DE L'HYDROGÈNE.

DIVISION EN FAMILLES

282. Classification de M. Dumas. — M. Dumas a divisé les métalloïdes en quatre groupes ou familles naturelles.

La première comprend le chlore, le brome, l'iode et le fluor.

La seconde, l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure.

La troisième, l'azote, le phosphore et l'arsenic.

La quatrième, le carbone, le bore et le silicium.

Cette classification, fondée sur la composition et les propriétés des composés que les métalloïdes forment avec l'hydrogène, rapproche de la manière la plus heureuse les corps qui présentent des analogies remarquables.

Grâce à cette classification, il suffit de connaître un des corps de chaque

groupe pour prévoir les réactions que présenteront les autres corps de la même famille, quand ils seront placés dans les mêmes circonstances.

282. Remarque. — L'hydrogène seul reste en dehors des métalloïdes ainsi classés. L'hydrogène ressemble en effet beaucoup plus à un métal qu'à un métalloïde.

Nous avons déjà fait observer (**42**) que l'hydrogène est bon conducteur de la chaleur commé les métaux : si, dans un tube contenant un fil de platine maintenu au rouge par un courant électrique, on fait passer un gaz quelconque autre que l'hydrogène, le fil pourra rester rouge, mais il cessera d'être lumineux quand ce gaz sera de l'hydrogène, qui conduit mieux la chaleur.

L'hydrogène forme, en se combinant avec l'oxygène, un composé, l'eau, qui peut jouer le rôle de base vis-à-vis des acides énergiques. C'est ainsi que nous avons vu l'eau entrer comme base dans les phosphates ordinaires, dans les pyrophosphates et dans les arséniates. Les acides hydratés, comme l'acide sulfurique, SO^3,HO, peuvent eux-mêmes être regardés comme des sels.

Le zinc, en décomposant SO^3,HO, et donnant

$$H+ZnO,SO^3$$

agit exactement comme il le ferait sur CuO,SO^3 en donnant

$$Cu+ZnO,SO^3.$$

M. Stas a fait voir que l'hydrogène, en passant sur du sulfate d'argent légèrement chauffé, le décompose et laisse de l'argent métallique, tandis que l'acide sulfurique monohydraté distille comme l'indique la formule suivante :

$$H+AgO,SO^3=Ag+HO,SO^3.$$

L'hydrogène comprimé décompose même le sulfate d'argent à froid.

L'eau joue quelquefois le rôle d'acide vis-à-vis des bases énergiques ; mais l'oxyde de zinc et beaucoup d'autres oxydes métalliques jouissent de la même propriété.

L'hydrogène se conduisant constamment comme un métal, il n'y a rien d'étrange à admettre l'existence d'un métal gazeux, l'hydrogène à côté du métal liquide, le mercure.

PREMIÈRE FAMILLE

CHLORE, BROME, IODE, FLUOR

284. Propriétés générales. — Ces quatre corps sont caractérisés par leur grande affinité pour l'hydrogène : 2 volumes de ces corps, en s'unissant à 2 volumes d'hydrogène, donnent 4 volumes d'un hydracide énergique, gazeux à la température ordinaire, fumant à l'air, très-soluble dans l'eau et formant avec elle des hydrates définis.

Bien que le fluor n'ait pas encore été isolé, on le met dans cette famille, parce que les propriétés de l'acide fluorhydrique rappellent celles de l'acide chlorhydrique.

En agissant sur un même métal, ces corps forment des composés généralement isomorphes : tels sont, par exemple, les chlorure, bromure et iodure de potassium. La solubilité et la plupart des propriétés chimiques de ces composés présentent aussi une grande analogie : ainsi, les chlorure, bromure et iodure de plomb sont peu solubles, surtout à froid. Les chlorure, bromure et iodure d'argent sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'hyposulfite de soude ; ils sont altérables à la lumière.

Le chlore, le brome et l'iode ont peu d'affinité pour l'oxygène ; ils ne se combinent jamais directement avec ce gaz ; et les composés qu'ils forment indirectement avec lui sont peu stables : on ne connaît pas de composé oxygéné du fluor ; les composés oxygénés du chlore sont au nombre de cinq et tous facilement décomposables ; le brome a déjà un peu plus d'affinité pour l'oxygène ; ses oxacides sont moins nombreux, ils sont plus stables. Enfin l'iode a pour l'oxygène une affinité encore plus grande ; il ne donne que deux acides oxygénés, qui sont plus stables que les composés correspondants du chlore et du brome.

L'affinité pour l'hydrogène suit l'ordre inverse ; ainsi le brome décompose l'acide iodhydrique en s'emparant de son hydrogène ; le chlore décompose les acides bromhydrique et iodhydrique.

En ayant égard à l'ordre d'affinité décroissante pour l'hydrogène, on classe ces corps dans l'ordre suivant : fluor, chlore, brome, iode.

Le tableau suivant nous montre que cet ordre est aussi celui que leur assigne l'ensemble de leurs propriétés physiques.

Ces corps ont tous une odeur pénétrante caractéristique ; ils irritent les organes de la respiration.

	FLUOR, Fl.	CHLORE, Cl.	BROME, Br.	IODE, Io.
État physique à la température ordinaire.	Inconnu.	Gaz verdâtre.	Liquide rouge.	Solide gris de fer.
Densité à l'état solide ou liquide	»	1,33	2,97	4,95
Densité de vapeur. . .	»	2,44	5,4	8,7
Point d'ébullition. . .	»	—50°	63°	175°
Équivalent en poids. .	19	35,50	80	127
Équivalent en volume.	»	2 vol.	2 vol.	2 vol.

DEUXIÈME FAMILLE

OXYGÈNE, SOUFRE, SÉLÉNIUM, TELLURE.

285. Propriétés générales. — Ces corps s'unissent à l'hydrogène pour former des corps faiblement acides.

1 volume de ces corps se combine avec 2 volumes d'hydrogène, et donne 2 volumes de vapeur du composé.

Nous avons signalé les analogies du soufre avec l'oxygène en montrant que le charbon et les métaux brûlent dans la vapeur de soufre comme dans l'oxygène, et qu'ils donnent de l'acide sulfocarbonique ou des sulfures qui présentent la plus grande analogie avec l'acide carbonique et les oxydes correspondants.

Les analogies du soufre, du sélénium et du tellure entre eux sont encore plus évidentes : les acides sulfhydrique, sélénhydrique, tellurhydrique, sont des acides faibles, assez peu solubles dans l'eau et doués d'une odeur désagréable d'œufs ou de choux pourris. Les séléniures et les tellurures sont isomorphes avec les sulfures ; on les rencontre constamment réunis dans la nature.

Le soufre, le sélénium et le tellure forment, en brûlant dans l'oxygène ou dans l'air, des acides sulfureux, sélénieux, tellureux, formés de 1 volume de vapeur du corps avec 2 volumes d'oxygène, condensés en 2 volumes du composé. — Ces acides se transforment, en présence des corps oxydants, en acides sulfurique, sélénique, tellurique, qui forment avec les bases des sels isomorphes.

Le tableau suivant nous montre que l'ordre dans lequel nous les avons rangés est justifié par l'ensemble de leurs propriétés.

On y voit que l'équivalent augmente avec la fixité du corps et avec sa tendance à prendre l'aspect métallique.

Ces remarques s'appliquent d'ailleurs aux autres familles.

	OXYGÈNE, O.	SOUFRE, S.	SÉLÉNIUM, Se.	TELLURE, Te.
État.	Gaz incolore,	Solide jaune.	Solide brun rouge.	Solide gris métall.
Densité à l'état solide.	»	2,03	4,8	6,26
Densité à l'état gazeux.	1,1056	2,22	5,6	8,93
Point de fusion. . . .	»	111°	217°	350°
Point d'ébullition.. .	»	440°	700°	Rouge.
Équivalent en poids. .	8	16	39,75	64,5
Équivalent en volume.	1 vol.	1 vol.	1 vol.	1 vol.

TROISIÈME FAMILLE

AZOTE, PHOSPHORE, ARSENIC

286. Propriétés générales. — Ces corps ont pour caractère essentiel la propriété de former avec l'hydrogène des composés gazeux, qui sont des bases ou des corps neutres. Parmi ces composés, l'ammoniaque AzH^3 est formé de 6 volumes d'hydrogène et 2 volumes d'azote, condensés en 4 volumes; les phosphure et arséniure d'hydrogène PhH^3 et AsH^3 sont formés de 6 volumes d'hydrogène et de 1 volume de vapeur de phosphore ou d'arsenic, condensés également en 4 volumes.

L'ammoniaque est une base énergique, le phosphure d'hydrogène est une base faible, jouant le même rôle que l'ammoniaque vis-à-vis de l'acide iodhydrique; enfin l'arséniure d'hydrogène est un corps neutre. L'analogie de ces trois composés est surtout mise en évidence par les phénomènes de substitution qu'ils présentent en chimie organique.

L'azote, le phosphore et l'arsenic forment avec l'oxygène des acides énergiques, qui neutralisent parfaitement les alcalis. L'analogie du phosphore et de l'arsenic se traduit par l'isomorphisme des phosphates et arséniates, que l'on trouve constamment associés dans la nature.

L'azote se distingue des deux autres corps du même groupe par plusieurs propriétés : ainsi sa densité correspond à 2 volumes, tandis que celles du phosphore et de l'arsenic correspondent à un volume. On est ainsi conduit à admettre avec M. Deville que l'azote double de volume en sortant de ses combinaisons. Cette hypothèse rendrait compte des propriétés explosives d'un grand nombre de composés azotés; elle expliquerait aussi la difficulté que présente l'azote à se combiner directement, soit avec l'oxygène, soit avec l'hydrogène ou les autres corps simples.

Le tableau suivant nous montrera que, pour cette famille comme pour les précédentes, la densité, les points de fusion et d'ébullition s'élèvent en même temps que l'équivalent.

	AZOTE, Az.	PHOSPHORE, Ph.	ARSENIC As.
État	Gaz incolore.	Solide incolore.	Solide gris métallique.
Densité à l'état solide	»	1,84	5,63
Densité à l'état gazeux	1,1056	4,32	10,3
Point de fusion	»	44°,2	Rouge sombre.
Point d'ébullition	»	290°	Rouge sombre.
Équivalent en poids	14	31	75
Équivalent en volume	2 vol.	1 vol.	1 vol.

QUATRIÈME FAMILLE

CARBONE, BORE, SILICIUM.

287. Propriétés générales. — Ces trois corps sont solides, infusibles et fixes à toutes les températures de nos fourneaux. Tous trois présentent les mêmes modifications moléculaires, aussi les connaît-on tous les trois à l'état amorphe, à l'état graphitoïde et à l'état cristallin (système cubique). Facilement attaqués par les réactifs quand ils sont amorphes, ils deviennent presque inattaquables à l'état cristallin.

Le diamant est le plus dur de ces trois corps; le bore adamantin vient ensuite, et enfin le silicium cristallisé. Ce dernier est fusible, les deux autres n'ont pu encore être fondus; cependant, Desprez a ramolli et volatilisé un peu de charbon sous l'influence d'une pile de 600 éléments.

Ces trois corps ne sont solubles que dans les métaux en fusion : le carbone est soluble dans la fonte de fer, le bore dans l'aluminium, le silicium dans l'aluminium et dans le zinc.

Les propriétés chimiques n'établissent pas, entre ces trois corps, autant d'analogie que leurs propriétés physiques : ils donnent des composés stables avec l'azote. L'hydrogène forme avec le carbone un grand nombre de composés peu stables en général, parmi lesquels nons avons étudié le protocarbure et le bicarbure d'hydrogène. Il y en a un grand nombre d'autres étudiés en chimie organique. On ne connaît qu'un composé de silicium et d'hydrogène; on n'a pas encore découvert de composé hydrogéné du bore.

Les composés oxygénés du carbone n'offrent pas d'analogie bien saillante avec ceux du bore et du silicium.

Ces deux derniers éléments se ressemblent davantage; leurs acides oxygénés, acide borique et silicique, sont fixes, fusibles à haute température et *vitrifiables*.

Le chlore, le fluor, le soufre, forment avec le bore et le silicium des composés très-analogues.

	CARBONE, C.	BORE, Bo.	SILICIUM, Si.
État.	Cristallin, graphitoïde amorphe.	Cristallin, graphitoïde amorphe.	Cristallin, graphitoïde amorphe.
Densité à l'état cristallin. . .	3,55	2,68	2,49
Équivalent.	6	11	21

MÉTAUX

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX ET LES ALLIAGES.

PROPRIÉTÉS DES MÉTAUX

288. Définition. — Les métaux sont des corps simples qui se distinguent des métalloïdes, au point de vue chimique, par la propriété qu'ils possèdent de former, en se combinant avec l'oxygène, un ou plusieurs composés basiques. Au point de vue physique, ils s'en distinguent par un éclat particulier appelé *éclat métallique;* ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Réduits en poudre, les métaux perdent leur éclat et leur conductibilité; mais ils reprennent ces propriétés dès qu'ils deviennent plus compactes.

289. Propriétés physiques. — Les propriétés physiques des métaux ont une grande importance au point de vue de leurs applications industrielles.

Les métaux sont solides, à l'exception du mercure, qui est liquide aux températures ordinaires.

Tous sont opaques quand on les prend sous une épaisseur suffisante. Réduits en lames minces, ils deviennent transparents; c'est ce que l'on constate à l'aide d'une feuille d'or collée sur une lame de verre. La lumière qui traverse présente la couleur verte, complémentaire de la couleur réfléchie.

Couleur. — La plupart des métaux sont d'un blanc plus ou moins pur. L'argent est blanc jaunâtre, le zinc blanc bleuâtre, le fer est d'un blanc gris. Il y a cependant quelques métaux colorés, comme l'or, le cuivre. — Les couleurs que nous leur connaissons se modifient profondément quand on force les rayons lumineux à se réfléchir plusieurs fois sur le même métal. C'est ce qu'a fait Bénédict Prevost. On trouve alors que l'argent est jaune pur, le zinc bleu indigo, le fer violet, le cuivre rouge écarlate, l'or rouge vif.

On s'explique ces résultats en remarquant que la lumière, en tombant sur les corps, est en partie absorbée, en partie réfléchie régulièrement et en partie diffusée : or ce qu'on doit nommer en général *couleur* d'un corps est la couleur constituée par la lumière diffusée. — Après une seule réflexion, la quantité de lumière réfléchie régulièrement et non décomposée prédomine sur la lumière diffusée, et par suite lave cette lumière dans une telle quantité de blanc, qu'elle la rend difficilement perceptible. Par des réflexions successives, cette lumière blanche se décompose à son

tour et la quantité de lumière diffusée augmentant sans cesse, la couleur apparaît de plus en plus pure.

Densité. — Tous les métaux, à l'exception des métaux alcalins, sont plus lourds que l'eau. Pour beaucoup d'entre eux, la densité augmente un peu avec l'écrouissage; ainsi le platine fondu, qui a pour densité 21,15, peut, par un martelage prolongé, acquérir une densité égale à 23.

Température de fusion. — La plupart des métaux fondent aux températures de nos fourneaux. Quelques-uns, comme le platine, exigent la chaleur du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.

Température d'ébullition. — Tous les métaux, même le platine (H. Sainte-Claire Deville) ont pu être volatilisés. La volatilité de l'argent a été depuis longtemps constatée dans la fusion de ce métal pour la fabrication des monnaies. L'or, le cuivre, le plomb se vaporisent aussi sensiblement dès qu'on les chauffe au-dessus de leur point de fusion. Cette volatilité des métaux est utilisée en métallurgie pour l'extraction du zinc, du mercure, du potassium et du sodium.

Le mercure bout à 360°, le cadmium à 860°. Le potassium et le sodium se vaporisent au rouge; le zinc et le magnésium, à environ 1000°.

Cristallisation. — Les métaux cristallisent en général dans le système cubique; cependant le bismuth et l'antimoine donnent des rhomboèdres.

Un certain nombre de métaux se trouvent cristallisés dans la nature; tels sont l'or, l'argent, le cuivre natifs. — La cristallisation artificielle peut s'obtenir par fusion et décantation; c'est ainsi qu'on opère pour le bismuth et l'antimoine. — On peut encore faire cristalliser un métal en le séparant lentement de sa dissolution par un courant faible. Ainsi, en plongeant les deux pôles d'un couple dans une dissolution de sulfate de cuivre, on voit au bout de quelque temps apparaître au pôle négatif de petits cristaux de cuivre. On obtient une belle cristallisation de plomb en suspendant par un fil de cuivre une lame de zinc dans une dissolution très-étendue d'acétate de plomb. Le métal se présente alors sous forme de lamelles brillantes, rappelant l'aspect des feuilles de fougère; c'est l'*arbre de Saturne*.

Malléabilité. — On dit qu'un métal est malléable quand il peut se réduire en feuilles minces sous l'action du marteau ou du laminoir.

Ductilité. — Les métaux sont d'autant plus ductiles qu'ils se laissent étirer en fils plus fins. L'or est le métal le plus ductile comme le plus malléable. L'ordre de ductilité n'est cependant pas toujours le même que l'ordre de malléabilité, ainsi qu'on le verra par le tableau suivant :

Ténacité. — Les métaux sont d'autant plus tenaces qu'il faut un plus grand nombre de kilogrammes pour rompre des fils de même section (1 millimètre, par exemple). Le fer est le plus tenace des métaux usuels.

Le tableau suivant résume les propriétés physiques les plus importantes des métaux.

DENSITÉ.	TEMPÉRATURE de FUSION.	CONDUCTIBILIÉ pour LA CHALEUR (Wiedemann et Franz).	CONDUCTIBILITÉ pour L'ÉLECTRICITÉ (Wiedemann et Franz).	MALLÉABILITÉ	DUCTILITÉ.	TÉNACITÉ. Nombre de kilog. nécessaires pour rompre un fil de 2 mill. de diamètre.	DURETÉ.
Platine écr. 23,00	Mercure — 39°,0	Argent. . . 1000	Argent. . . 1000	Or.	Or.	Fer. . . . 250k	Chrome raye le verre
— fondu. 21,15	Potassium. 62°,5	Cuivre. . . . 736	Cuivre. . . 733	Argent.	Argent.	Cuivre . . 137k	Nickel (rayés par le verre)
Or forgé. . 19,35	Sodium. . . 95°,6	Or. 532	Or. 585	Aluminium	Platine.	Platine. . 125k	Cobalt
— fondu. . 19,25	Lithium. . 180°,0	Laiton . . . 236	Zinc. 240	Cuivre.	Aluminium.	Argent. . 85k	Fer
Mercure solide. 14,40	Étain. . . . 228°,0	Zinc. 190	Étain. . . . 226	Étain.	Fer.	Or. 68k	Antimoine
— liquide. . 13,60	Bismuth. . 264°,0	Étain. . . . 145	Laiton. . . . 215	Platine.	Nickel.	Zinc. . . . 50k	Zinc
Plomb. . . 11,35	Plomb. . . 335°,0	Fer. 119	Fer. 130	Plomb.	Cuivre.	Nickel . . 48k	Platine (rayés par le carbonate de chaux)
Arg. fondu. 10,47	Cadmium. 360°,0	Plomb . . . 85	Plomb . . . 107	Zinc.	Zinc.	Étain. . . 16k	Cuivre
Cuivre. . . 8,79	Zinc. . . . 410°,0	Platine. . . 84	Platine. . . 103	Fer.	Étain.	Plomb. . . 10k	Or
Cadmium. . 8,60	Antimoine. 450°,0	Bismuth . . 18	Bismuth . . 19	Nickel.	Flomb.		Argent
Fer en barre. 7,79	Aluminium vers 750°,0						Bismuth
Fer fondu. 7,21	Argent vers 1,000°						Cadmium
Étain fondu 7,24	Cuivre. . . 1,100°						Étain
Zinc fondu. 6,86	Or. . . . . 1,250°						Plomb rayé par l'ongle
Aluminium 2,56	Fonte . . . 1,250°						Potassium (mous comme la cire.)
Sodium. . . 0,97	Fer doux. . 1,500°						Sodium
Potassium. 0,86	Platine. . . 2,000°						Mercure liquide.
Lithium. . . 0,59							

290. Propriétés chimiques des métaux. — Un métal peut se combiner, soit avec un autre métal, soit avec un métalloïde.

291. Action de l'oxygène et de l'air secs. — L'action de l'air ne diffère de celle de l'oxygène que par son intensité, qui est moindre.

A la température ordinaire, le potassium est le seul corps qui puisse s'emparer de l'oxygène sec. A une température plus ou moins élevée, tous les métaux, à l'exception de l'argent, de l'or et du platine, s'oxydent au contact de l'oxygène ou de l'air sec. Cette combinaison est souvent accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière; elle s'effectue d'ailleurs à une température d'autant moins élevée que le métal est plus divisé: ainsi, le fer en lames a besoin d'être porté au rouge en quelques-uns de ses points pour brûler dans l'oxygène, le fer pulvérulent provenant de la réduction de son oxyde par l'hydrogène, devient incandescent dès qu'on le projette dans l'oxygène.

La combustion d'un métal sera complète quand il pourra avoir constamment le contact de l'oxygène. C'est ce qui arrive pour la spirale de fer dans l'oxygène, parce que l'oxyde fusible se détache peu à peu et laisse à nu le fer porté au rouge. — L'antimoine, qui est fixe, doit sa combustion complète à la volatilité de son oxyde. Si on verse dans l'air, d'une assez grande hauteur, de l'antimoine fortement chauffé, le métal, en tombant sur une table, rejaillit en un très-grand nombre de gouttelettes incandescentes. — Le zinc, porté à une assez haute température, brûle, grâce à sa volatilité; sa vapeur donne une flamme très-brillante dont l'éclat est dû à la présence de l'oxyde de zinc incandescent.

292. Action de l'oxygène et de l'air humides. — A la température ordinaire, l'oxygène humide n'agit que sur les métaux qui décomposent l'eau à froid, c'est-à-dire sur les métaux alcalins ou alcalino-terreux. Mais si l'on fait intervenir un acide, même très-faible, ou très-dilué, la plupart des métaux s'altèrent. L'air humide contenant de l'acide carbonique se conduit comme l'oxygène humide en présence des acides.

Les métaux de la dernière section résistent seuls.

Dans beaucoup de cas, l'action n'est que superficielle, la couche oxydée protégeant le reste du métal contre l'action de l'oxygène. C'est ce qui arrive pour le *zinc*, le *cuivre* et le *plomb*, qui se recouvrent d'une couche d'hydro-carbonate imperméable.

Quelquefois, au contraire, l'altération est profonde, comme pour le *fer*, qui, exposé à l'air humide, se transforme complétement en rouille. Dans ce cas, l'oxydation résulte de ce que l'oxygène et l'acide carbonique dissous dans l'eau tendent à former un carbonate de protoxyde de fer qui, au contact de l'air, se transforme en sesquioxyde de fer hydraté. Cette altération du fer ne se produit, dans les premiers moments, qu'avec une extrême lenteur, mais, une fois la première tache de rouille formée,

l'oxydation marche rapidement, parce que l'oxyde poreux forme avec le fer une pile où le fer est l'élément électro-positif. Ce couple décompose l'eau dont l'oxygène s'unit au métal. Quant à l'hydrogène, il s'en dégage une partie, tandis que l'autre se combine à l'azote dissous dans l'eau pour former de l'ammoniaque. Ce dernier composé existe en effet dans presque toutes les taches de rouille.

L'air agit donc ici à la fois par son oxygène, par sa vapeur d'eau et par son acide carbonique. Ces trois influences sont d'ailleurs nécessaires. Si on élimine, par exemple l'acide carbonique, rien ne se produit, comme il est facile de le constater, car le fer se conserve intact dans une dissolution alcaline même aérée.

293. Moyens de prévenir l'oxydation. — On préserve le fer de l'oxydation en le recouvrant d'un métal moins oxydable, l'*étain* (fer étamé), ou le *zinc* (fer galvanisé). Le choix du métal protecteur n'est pas indifférent. Ainsi, l'étain protége bien le fer, tant que ce dernier métal n'est mis à nu par aucun de ses points; mais, dès qu'il a le contact de l'air, il s'altère rapidement, parce qu'il forme avec l'étain une pile dans laquelle il est l'élément électro-positif, de sorte que, l'étain, au lieu de protéger le fer, devient une cause d'altération profonde. Le zinc, qui est électro-positif par rapport au fer, conduit à de bien meilleurs résultats : si le fer est mis à nu par quelque point, il tend encore à se former une pile, mais le fer électro-négatif restera intact. Quant au zinc, comme il donne naissance, en s'altérant, à une couche d'hydrocarbonate de zinc imperméable, son oxydation s'arrêtera promptement.

C'est également pour préserver de l'oxydation les métaux constamment exposés à l'air, qu'on recouvre de plusieurs couches de vernis ou de peinture les grilles des jardins et les ferrures de toute espèce.

294. Action du soufre sec. — Le soufre sec n'agit sur aucun métal à la température ordinaire; mais à une température élevée, il se combine avec presque tous les métaux. Cette combinaison du soufre avec les métaux est souvent une véritable combustion : le cuivre et le fer brûlent dans la vapeur du soufre avec le même éclat que dans l'oxygène.

Les seuls métaux qui résistent à l'action du soufre sont l'aluminium, le zinc, l'or, le platine et les métaux analogues.

Si le zinc, qui s'oxyde facilement, ne se sulfure pas directement, cela tient à ce que le soufre se volatilise avant la température à laquelle la combinaison pourrait s'effectuer.

295. Action du soufre humide. — Une petite quantité d'eau favorise l'action du soufre aussi bien que celle de l'oxygène. Pour le démontrer, on mélange dans un flacon 1 partie de fleur de soufre pour 2 de limaille de fer et un peu d'eau tiède ; si l'on ferme alors le vase avec un bouchon traversé par un tube ouvert aux deux bouts, on ne tarde pas à voir le mélange s'échauffer et noircir ; il s'échappe de la vapeur d'eau et

il reste du sulfure de fer. Cette expérience, faite autrefois par Lémeri sur de grandes quantités de matières enfouies dans le sol, a conservé le nom de *volcan de Lémeri*.

296. Action du chlore. — Le chlore se combine à froid avec un grand nombre de métaux. Souvent même la combinaison se fait avec chaleur et lumière, comme par exemple avec l'antimoine ou le cuivre très-divisés. Nous avons déjà dit qu'on ne peut pas recueillir le chlore sur le mercure, parce que ce métal est attaqué.

Les métaux qui ne se combinent pas à froid avec le chlore brûlent dans ce gaz à une température plus ou moins élevée.

297. Classification pratique. — On a vainement essayé jusqu'ici de trouver pour les métaux une classification naturelle, analogue à celle que M. Dumas a établie pour les métalloïdes. Le problème ne pourra être abordé avec chance de succès que le jour où l'on connaîtra parfaitement les propriétés des métaux appelés *rares*, et qui sont en général intermédiaires entre les métaux communs.

Thenard a donné une classification artificielle fondée sur l'*affinité des métaux pour l'oxygène*. Si elle n'est pas complétement satisfaisante au point de vue théorique, elle a du moins le mérite de grouper les corps d'après leurs propriétés les plus importantes pour la pratique. L'affinité des métaux pour l'oxygène est appréciée par trois procédés distincts :

1° Par l'action directe de l'air sec ou de l'oxygène;

2° Par l'action de la chaleur sur les oxydes métalliques;

3° Par l'action décomposante des métaux sur l'eau aux différentes températures ou en présence des acides.

Le tableau ci-joint présente la classification de Thenard modifiée par M. Regnault.

PREMIÈRE SECTION	DEUXIÈME SECTION.	TROISIÈME SECTION.	QUATRIÈME SECTION.	CINQUIÈME SECTION	SIXIÈME SECTION.
Métaux décomposant l'eau à *froid*. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur.	Métaux décomposant l'eau *au-dessous de 50°*. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur.	Métaux décomposant l'eau *au rouge sombre, ou à froid en présence des acides*. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur.	Métaux décomposant l'eau *au rouge vif* ou *à* 100° *en présence des bases énergiques*, grâce à leur tendance à former des acides. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur.	Métaux ne décomposant l'eau *qu'au rouge blanc*. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur.	Métaux ne décomposant l'eau *à aucune température* pour s'emparer de l'oxygène. Les quatre premiers s'oxydent dans l'air sec aux températures peu élevées. Les quatre derniers ne s'oxydent à aucune température. Les oxydes de tous ces métaux se décomposent sous l'influence de la chaleur.
POTASSIUM. SODIUM. LITHIUM. THALLIUM CÆSIUM RUBIDIUM BARYUM STRONTIUM CALCIUM.	MAGNESIUM MANGANÈSE Les métaux suivants ne sont laissés dans cette section que par suite de l'impossibilité où l'on est de les classer actuellement. ALUMINIUM YTTRIUM GLUCINIUM ERBIUM CERIUM TERBIUM LANTHANE THORIUM DIDYME ZIRCONIUM	FER ZINC. NICKEL COBALT VANADIUM CHROME CADMIUM URANIUM	TUNGSTÈNE MOLYBLÈNE OSMIUM TANTALE TITANE ÉTAIN ANTIMOINE NIOBIUM ILMÉNIUM	CUIVRE PLOMB BISMUTH	MERCURE PALLADIUM RHODIUM RUTHENIUM ARGENT OR PLATINE IRIDIUM

ALLIAGES

298. Utilité des alliages. — Un très-petit nombre de métaux satisfont aux conditions spéciales exigées par l'industrie. Le fer, le zinc, l'étain, le cuivre, le plomb, le mercure, l'aluminium et le platine sont à peu près les seuls métaux qu'on emploie purs; les autres ne s'utilisent qu'à l'état d'alliages. Ceux mêmes que nous venons de citer forment encore des alliages très-importants.

Certains métaux sont trop mous, ils s'useraient très-rapidement; d'autres sont trop cassants, ils se briseraient sous la pression. En mêlant convenablement deux métaux, on peut obtenir des alliages qui jouissent de propriétés étrangères aux métaux qui les constituent. — Nous pouvons prendre pour exemple l'alliage des caractères d'imprimerie. Cet alliage doit être assez fusible pour que les caractères puissent se fabriquer par moulage; il doit prendre l'empreinte du moule pour donner des caractères nets; enfin il doit être dur et non cassant pour résister à l'action de la presse sans s'écraser ou se briser. Aucun métal ne réalise toutes ces conditions à la fois : le fer, le cuivre ne sont pas assez fusibles, il en est de même de l'or, de l'argent, du platine dont le prix est d'ailleurs trop élevé; le zinc, l'antimoine et le bismuth sont trop cassants; le plomb et l'étain sont trop mous. En mêlant 4 parties de plomb avec 1 partie d'antimoine, on a un alliage qui jouit de toutes les propriétés demandées; il est très-fusible, très-dur et très-résistant.

Pour fabriquer les monnaies, on ne peut employer ni l'or ni l'argent à l'état de pureté, ils sont trop mous et par suite s'useraient trop vite. On leur donne de la dureté en y mêlant un dixième de cuivre.

Les alliages sont pour ainsi dire de nouveaux métaux qui ont une grande importance pour l'industrie.

299. Constitution des alliages. — On a cru pendant longtemps que les alliages n'étaient que de simples mélanges de métaux; on se fondait sur ce que certains corps, comme l'or et l'argent, paraissent se dissoudre en toute proportion dans le mercure, de même que le plomb et le bismuth disparaissent dans l'étain en fusion. Mais un examen plus approfondi n'a pas tardé à faire reconnaître que les alliages sont de véritables combinaisons en proportions définies, souvent dissoutes dans un excès de l'un des métaux qui y entrent.

Ainsi l'or paraît se dissoudre en toute proportion dans le mercure, mais si on met l'alliage liquide dans une peau de chamois, et que par pression on force l'excès de mercure à filtrer, il reste dans le nouet un alliage cristallisé contenant 1 équivalent de mercure pour 2 équivalents d'or. On utilise cette propriété dans la métallurgie de l'or.

On trouve encore une preuve de l'existence de ces combinaisons définies dans le phénomène de la *liquation.*

300. Liquation. — Si on laisse refroidir très-lentement un alliage fondu, on peut souvent constater à l'aide d'un thermomètre que la température, après s'être abaissée d'une manière continue, reste quelque temps stationnaire; au même moment, une partie du liquide se solidifie et donne un alliage bien défini. Si on enlève ce premier alliage, quand la température recommence à s'abaisser, on pourra, au bout de quelque temps, constater sur le thermomètre un nouvel arrêt correspondant à la solidification d'un nouvel alliage. L'alliage fondu et en apparence homogène se sépare donc à une température voisine de sa fusion en plusieurs alliages en proportions définies qui existaient à l'état de mélange dans un excès de l'un des métaux; ce phénomène constitue la *liquation.*

Ce même phénomène se produit également quand on chauffe un peu au-dessous de son point de fusion un alliage en apparence homogène qui, après avoir été fondu, a subi un refroidissement brusque. L'alliage défini le plus fusible coule le premier, puis, si on continue à chauffer, on obtient un nouvel alliage, et il reste à la fin une espèce d'éponge formée par le corps le moins fusible. C'est ce qui s'est produit d'une manière inattendue lorsqu'on a voulu employer les plaques de sûreté pour les soupapes des chaudières à vapeur. En se basant sur ce qu'en faisant varier la proportion de l'un des métaux dans certains alliages, on peut modifier sa température de fusion, on avait imaginé de mettre sous les soupapes des chaudières à vapeur des plaques qui devaient fondre quand la vapeur aurait atteint une force élastique déterminée. Mais on reconnut bientôt qu'avant d'arriver à cette température l'alliage s'était subdivisé en plusieurs autres dont les plus fusibles, en s'écoulant, pouvaient déterminer des fuites, et dont les derniers ne fondaient qu'à une température supérieure à celle qu'on se proposait de ne pas dépasser.

301. Propriétés physiques. — Les alliages sont opaques, doués de l'éclat métallique, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. La plupart sont blancs, mais ils sont colorés quand ils contiennent une asse grande quantité d'un métal rouge, comme le cuivre, ou jaune comme l'or.

Les alliages sont, en général, plus durs, mais moins tenaces, moins ductiles et moins malléables que les métaux dont ils sont formés : ainsi l'or, le plus ductile et le plus malléable des métaux, devient dur et cassant (*aigre*) quand on l'allie à l'antimoine ou au plomb. Le cuivre perd également sa ductilité en s'unissant à l'étain.

Fusibilité. — Les alliages sont toujours plus fusibles que le moins fusible des métaux qui entrent dans leur composition. Quelques-uns même fondent souvent à une température plus basse que le plus fusible de ces métaux. — Ainsi, tandis que le plomb ne fond qu'à 335°, le bismuth à 264° et l'étain à 228°, l'alliage de 8 de bismuth, 5 de plomb, 3 d'étain fond à 94°,5.

Trempe. — Les alliages de cuivre et d'étain présentent la propriété remarquable de perdre leur dureté par la trempe. Ce fait curieux a été découvert par Darcet dans les circonstances suivantes : L'examen le plus superficiel montre que les tam-tams chinois ont été martelés; or, chaque fois qu'on essaye de battre un alliage ayant la même composition on le voit se briser. Darcet eut l'idée de le tremper et reconnut qu'il devient immédiatement malléable. Depuis cette époque, on fabrique en France des tam-tams aussi bons que ceux des Chinois.

302. Propriétés chimiques. — La chaleur décompose les alliages qui contiennent un métal volatil. Cette propriété est utilisée dans la métallurgie de l'or et dans celle de l'argent : le métal pulvérulent s'incorpore d'abord au mercure; on extrait l'excès de mercure par filtration à travers une peau de chamois, et en chauffant ensuite l'alliage, on en chasse le reste du métal volatil.

L'oxygène a, en général, beaucoup d'action sur les alliages dans lesquels l'un des métaux est très-électro-négatif par rapport à l'autre. C'est ainsi que les alliages d'étain et de plomb, d'antimoine et de potassium légèrement chauffés brûlent avec incandescence.

303. Préparation. — On fond, en général, les métaux divisés en fragments dans un creuset de terre, en ayant soin de les recouvrir de poussière de charbon, de manière à éviter toute oxydation. Si l'un des métaux est volatil, on ne l'ajoute qu'au moment où l'autre métal est déjà en fusion, on en met d'ailleurs un petit excès pour prévenir la perte qui sera due à la volatilisation. — En coulant ensuite rapidement, on pourra obtenir un alliage homogène s'il est en petite quantité. — Si la masse était considérable, on ne pourrait pas éviter la liquation; c'est ce qui arrive dans la coulée des canons : on est obligé de donner au moule une hauteur beaucoup plus grande que celle du canon, parce que la partie supérieure sera plus riche en étain que la partie inférieure. Cette partie supérieure constitue la masselotte et doit être enlevée.

304. Principaux alliages usuels. — Le cuivre est un des métaux qui entrent dans le plus d'alliages. — En combinaison avec les métaux précieux, il leur donne de la dureté, et partant, leur permet de conserver toute la finesse des empreintes sans altérer leur couleur et leur éclat.

Avec l'aluminium, il donne un bronze très-dur et très-malléable.

Le cuivre forme avec l'étain des bronzes très-intéressants et qui montrent bien l'influence de la proportion de l'un des métaux sur les propriétés de l'alliage. Ainsi, le bronze des canons est remarquable par sa ténacité; le bronze des cloches et des tam-tams, qui ne diffère du premier que par une plus grande proportion d'étain est cassant, mais il a une sonorité très-grande, que ne possède heureusement pas le bronze des canons. En augmentant encore la proportion d'étain on obtient un alliage très-blanc

et susceptible d'acquérir par le poli un éclat qui le fait rechercher pour les miroirs de télescope.

L'alliage de cuivre et de zinc appelé *laiton* est trop connu pour qu'on ait besoin d'insister sur son importance.

Le cuivre entre encore dans la composition du *maillechort*, alliage blanc quand il a été récemment préparé, jaunissant peu à peu.

Le plomb et l'étain sont, après le cuivre, ceux de tous les métaux qui entrent dans le plus grand nombre d'alliages.

Monnaies d'or.	or. . . . cuivre. .	900 100
Vaisselles et médailles.	or. . . . cuivre. .	916 84
Bijouterie d'or.	or . . . cuivre. .	750 250
Monnaies d'argent (pièces de 5 fr , 2 fr. et 1 fr.	argent. . cuivre. .	900 100
Monnaies d'argent (pièces de 50 c. et de 20 c.	argent . . cuivre . .	835 165
Vaisselles et médailles.	argent . . cuivre . .	950 50
Bijouterie..	argent . . cuivre.. .	800 200
Bronze des monnaies ordinaires et des médailles.	cuivre.. . étain. . . zinc . . .	95 4 1
Bronze d'aluminium.	aluminium. cuivre.. .	5 à 10 95 à 90
Bronze des canons.	cuivre . . étain. . .	90 10
Bronze des tam-tams et des cymbales. .	cuivre.. . étain. . .	80 20
Bronze des miroirs de télescopes.	cuivre . . étain. . .	67 33
Laiton.	cuivre. . zinc. . .	67 33
Maillechort	cuivre . . zinc . . . nickel. . .	50 25 25

Métal anglais	étain. . .	100
	antimoine.	8
	bismuth. .	1
	cuivre. . .	4
Caractères d'imprimerie.	plomb. . .	80
	antimoine.	20
Mesure d'étain (litre, décilitre, etc.). . .	plomb. . .	18
	étain. . .	82

CHAPITRE II

MÉTAUX ALCALINS. — POTASSIUM. — SODIUM. — MÉTAUX TERREUX. — MAGNÉSIUM. ALUMINIUM.

—

POTASSIUM (K) — Équiv. en poids = 39

SODIUM (Na) — Équiv. en poids = 23

305. Historique. — Le potassium et le sodium ont été découverts en 1807, par Humphry Davy. Jusque-là, la potasse et la soude avaient été regardeés comme des corps simples. Davy plaça un morceau de potasse légèrement humecté d'eau entre deux fils métalliques qui communi-

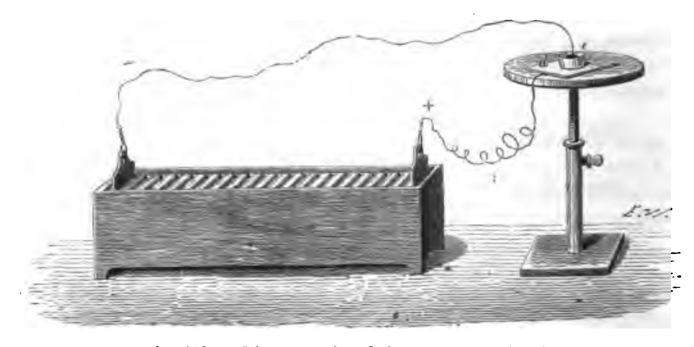


Fig. 142. — Décomposition de la potasse par la pile.

quaient avec les pôles d'une pile énergique (*fig.* 142) ; il vit bientôt apparaître au fil négatif des globules d'un métal brillant qui s'enflammait au contact de l'air et reproduisait l'alcali. — Le nouveau métal extrait de la potasse reçut le nom de *potassium*.

Davy retira de même de la soude un métal qu'on appela *sodium*.

306. Propriétés physiques. — Le potassium et le sodium sont des solides plus mous et plus malléables que la cire à la température ordinaire; au-dessous de 0°, ils deviennent durs et cassants. Le potassium fond à 62°,5, et le sodium à 96°, d'après les récentes expériences de M. Bunsen. Ils se volatilisent au rouge.

Fraîchement coupés, ils ont l'éclat et la couleur de l'argent.

La densité du potassium est 0,865; celle du sodium est 0,97.

307. Propriétés chimiques. — Dans l'air humide, le potassium et le sodium s'altèrent rapidement à la température ordinaire, et se couvrent d'une couche d'hydrate.

Dans l'air ou dans l'oxygène sec, le potassium seul s'oxyde à la température ordinaire; à une température élevée, les deux métaux brûlent et donnent des trioxydes.

L'affinité de ces métaux pour l'oxygène est tellement grande, qu'on ne peut les conserver que dans une huile formée uniquement de carbone et d'hydrogène, l'huile de naphte, par exemple.

Ils décomposent l'eau à la température ordinaire : si on projette un fragment de potassium sur de l'eau contenue (*fig.* 143) dans une cloche à bords élevés, on le voit fondre en un globule brillant entouré d'une flamme pourpre et se déplacer rapidement à la surface du liquide; le globule diminue peu à peu, puis la flamme s'éteint, et il reste un petit globule très-chaud de potasse qui bientôt éclate en projetant de l'eau et des fragments de potasse que les bords élevés de la cloche sont destinés à retenir.



Fig. 143.
Décomposition de l'eau par le potassium.

Voici l'explication de cette expérience : Le potassium, en arrivant au contact de l'eau, la décompose, s'empare de son oxygène et met l'hydrogène en liberté. La chaleur dégagée est assez grande pour enflammer l'hydrogène et volatiliser une partie du potassium dont la vapeur communique sa couleur purpurine à la flamme. L'hydrogène, en se dégageant, déplace le globule de potassium et lui imprime le mouvement giratoire que l'on observe. Quand tout le potassium est oxydé, la flamme disparaît, et le globule incandescent de potasse, se refroidissant, peut toucher l'eau; mais à ce moment, la chaleur propre du globule, jointe à la chaleur de combinaison de la potasse avec l'eau, détermine une vaporisation brusque qui lance de tous côtés de la lessive bouillante.

Le *sodium* décompose l'eau dans les mêmes circonstances, mais sans inflammation de l'hydrogène; la soude se dissout au fur et à mesure, de

sorte qu'il n'y a plus de globule de soude, et, partant, pas d'explosion après que le dégagement de l'hydrogène a cessé. — En employant dans cette expérience de l'eau gommée dont la viscosité empêche le déplacement du globule, on détermine l'inflammation de l'hydrogène, qui brûle alors avec une flamme dont la coloration jaune est due à un peu de vapeur de sodium.

Le potassium et le sodium s'unissent directement avec presque tous les métalloïdes.

308. État naturel. — Le potassium et le sodium existent dans la nature, soit en combinaison avec le chlore, comme dans les eaux de la mer, soit à l'état de sels ; tels que les azotates (azotate de potasse dans les pays chauds, azotate de soude au Chili), ou les silicates, qui abondent dans les terrains granitiques.

Tous les végétaux *terrestres* contiennent de la potasse combinée avec des acides organiques ; aussi retrouve-t-on cette base dans les cendres de tous les bois.

Les végétaux *marins* contiennent surtout de la soude à l'état d'oxalate. La calcination des plantes marines a été pendant longtemps la seule manière d'obtenir la soude du commerce.

Les eaux de la mer contiennent de grandes quantités de chlorure de sodium et de chlorure de potassium.

309. Préparation du potassium et du sodium. — On a employé successivement, pour préparer ces métaux, deux procédés dont le premier, dû à Gay-Lussac et Thenard, consiste à décomposer l'hydrate de potasse ou de soude par le fer :

$$3Fe + 2(KO,HO) = Fe^3O^4 + 2K + 2H;$$

dans le second, on décompose le carbonate alcalin par le charbon

$$NaO,CO^2 + 2C = Na + 3CO$$

1er PROCÉDÉ. — Un canon de fusil recourbé (*fig.* 144) est recouvert d'un lut infusible dans sa partie moyenne, remplie de tournure de fer ; on le porte au rouge blanc dans un fourneau à réverbère. L'extrémité relevée contenant les fragments d'hydrate de potasse est entourée d'une grille qui permet de chauffer la potasse et de la faire couler peu à peu sur le fer. Cette extrémité est fermée par un bouchon traversé par un tube qui plonge dans une éprouvette pleine de mercure et à travers laquelle se dégagerait l'hydrogène dans le cas où l'appareil viendrait à se boucher. L'autre extrémité du canon de fusil s'engage dans une allonge en cuivre à laquelle s'adapte un récipient rempli d'huile de naphte et dans lequel le potassium vient se condenser. Ce procédé, remarquable pour l'époque où il a été employé, est remplacé actuellement par le suivant.

2e PROCÉDÉ. — Ce procédé, imaginé par Curaudeau, n'a été sérieusement employé que depuis M. Brunner, qui lui a donné une disposition pratique,

L'appareil Brunner ne donnait lui-même qu'un rendement variable pour le potassium, parce que ce métal, qui ne réagit sur l'oxyde de carbone, ni à froid ni au rouge blanc, se trouvait dans le récipient en contact avec ce gaz à la température du *rouge sombre* où une réaction peut se produire. Appliqué à la préparation du sodium, cet appareil donnait des résultats



Fig. 144. — Préparation du potassium par le fer (Gay-Lussac et Thenard).

encore moins satisfaisants. MM. Donny et Mareska, en modifiant le récipient de manière à refroidir rapidement l'oxyde de carbone et le potassium, ont obtenu un rendement meilleur. — Enfin, M. Deville, en faisant connaître les conditions exactes dans lesquelles la réaction peut réussir, a donné un procédé véritablement industriel, qui permet d'obtenir à très-bas prix le potassium et le sodium.

Ce procédé consiste à introduire dans une bouteille ou dans un cylindre de fer (*fig.* 145), que l'on place horizontalement dans un fourneau, un mélange de

30 parties de carbonate de soude;
9 parties de houille;
3 parties de craie.

La craie est ici indispensable pour empêcher la fusion de la matière, et, partant, maintenir intime le mélange du carbonate alcalin et du charbon

qui doit réagir sur lui. — Quand on prépare le potassium, on emploie le carbonate de potasse produit par la calcination dn *tartre brut*, et comme ce sel contient du *tartrate de chaux* qui, calciné, donne du carbonate de chaux, il est inutile d'y ajouter de la craie.

Fig. 145. — Préparation du sodium par le charbon.
(M. H. Sainte-Claire Deville.)

La bouteille communique avec un tube de fer de quelques centimètres seulement, et dont l'extrémité s'engage dans un récipient plat (*fig.* 146) en tôle, composé de deux parties dont l'une forme le corps d'une boîte plate, et l'autre le couvercle. Ce récipient, ouvert à son extrémité dans toute sa hauteur, laisse échapper par sa partie supérieure les gaz, qui viennent brûler à l'air tandis que le sodium condensé coule par la partie inférieure et se réunit dans une marmite contenant de l'huile de schiste.

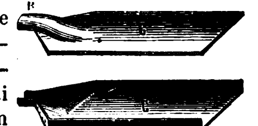


Fig. 146. — Récipient pour le sodium.

Le sodium, ainsi produit, est refondu sous l'huile de schiste et coulé dans des lingotières ; on le conserve dans l'huile de naphte.

310. Usages. — Le potassium et le sodium sont des réducteurs énergiques qu'on emploie pour la préparation d'un grand nombre de corps simples, tels que le bore, le silicium, le magnésium. La plus grande partie du sodium fabriqué industriellement est appliquée à la préparation de l'aluminium.

MAGNÉSIUM (Mg)

Équiv. en poids = 12

311. Propriétés. — C'est un métal blanc d'argent, qu'on obtient en décomposant le chlorure de magnésium par le sodium. — Il fond vers 500° et distille au-dessus de 1000°.

Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme blanche très-éclatante accompagnée d'étincelles bleu indigo. Le produit est de la magnésie, MgO, oxyde infusible.

Le magnésium décompose l'eau au-dessus de 50°; le liquide acquiert une réaction alcaline.

Ce métal existe dans la nature à l'état de carbonate et de silicate dans beaucoup de roches; à l'état de sulfate de magnésie et de chlorure de magnésium dans l'eau de la mer et de plusieurs sources minérales.

ALUMINIUM (Al)

Équiv. en poids = 14

312. Historique. — L'alumine résiste à l'action de la pile. Aussi Davy avait-il vainement essayé d'en extraire un métal. C'est en 1827 que, par l'action du potassium sur le chlorure d'aluminium, M. Wölher obtint un nouveau métal qu'on appela *aluminium*. A l'état de poussière et souillé de matières étrangères, l'aluminium parut décomposer l'eau bouillante, et fut rangé parmi les métaux de la seconde section. Ses véritables propriétés ne sont connues que depuis les belles recherches de M. H. Sainte-Claire Deville (1854).

313. Propriétés. — L'aluminium est un métal blanc légèrement bleuâtre, il fond vers 700°. Sa densité est 2,55; par suite, il est à volume égal quatre fois plus léger que l'argent; il est très-sonore. L'aluminium est très-malléable et très-ductile : on peut l'obtenir en fils fins ou en feuilles minces, comme l'or ou l'argent; il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

L'aluminium est inaltérable à l'air, même aux températures les plus élevées. Il ne décompose pas l'eau au rouge, quand il est pur. Les acides sulfurique et azotique sont sans action sur lui à la température ordinaire;

ils l'attaquent à chaud. L'acide chlorhydrique et les dissolutions alcalines dissolvent l'aluminium à froid.

L'ensemble de ces propriétés l'éloignent des métaux de la seconde section ; quelques-uns de ses caractères semblent le rapprocher du fer, mais le plus grand nombre en font un métal intermédiaire entre les métaux usuels et les métaux nobles.

314. Préparation. — Pour obtenir l'aluminium, on fait agir le sodium sur du chlorure double d'aluminium et de sodium. Ce chlorure double d'aluminium et de sodium se prépare en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange d'alumine, de charbon et de chlorure de sodium contenus dans une cornue en grès. Il se produit de l'oxyde de carbone et du chlorure double d'aluminium et de sodium qui se volatilise au rouge et va couler comme de l'huile dans un récipient où il se prend en masse compacte. Pour réduire ce chlorure double, on le mélange avec du sodium en fragments et on projette le tout dans un four à réverbère chauffé au rouge blanc. Il se produit une vive réaction et la matière entre en fusion. A la fin de l'opération, on ouvre un trou de coulée par lequel s'échappe toute la masse fluide, qu'on reçoit dans des caisses en tôle. En concassant cette masse, on en retire facilement l'aluminium. — Le métal est ensuite refondu et coulé en lingots.

On emploie quelquefois, au lieu du chlorure double, un fluorure naturel d'aluminium et de sodium très-abondant au Groënland et connu sous le nom de *cryolithe*.

315. Usages. — L'aluminium est employé dans un grand nombre d'industries où son inaltérabilité lui permet de rendre des services importants. Sa légèreté en fait le métal par excellence pour les lunettes, les télescopes, etc.

La bijouterie l'utilise pour la confection d'un grand nombre d'objets d'ornement où il remplace avantageusement l'argent.

Allié au cuivre il forme un bronze jaune d'or très-employé.

CHAPITRE III

MÉTAUX USUELS. — NOTIONS DE MÉTALLURGIE. — ZINC. — FER. — ÉTAIN PLOMB. — CUIVRE.

MÉTALLURGIE

316. Minerais. — Les métaux se trouvent quelquefois à l'état natif, mais le plus souvent ils existent à l'état de combinaison, soit avec l'oxy-

gène, soit avec le soufre. On appelle minerais les composés naturels d'où on retire les métaux.

Pour les métaux communs, comme le fer, on ne considère comme minerais que les oxydes ou les carbonates dont le traitement est facile et partant peu dispendieux. Pour les métaux d'une plus grande valeur, comme le cuivre, le mercure et l'argent, on exploite de plus le sulfure, dont le traitement est généralement plus pénible.

317. Traitement. — Le minerai, au sortir de la mine, doit être soumis successivement à deux traitements : l'un mécanique, destiné à le séparer de sa gangue, l'autre chimique, destiné à isoler le métal.

Traitement mécanique. — Il consiste d'abord dans un *triage à la main* qui partage le minerai en trois parties : la première, composée de minerai à peu près pur, est susceptible d'être envoyé à l'usine où se fera le traitement chimique; la seconde, composée à peu près uniquement de gangue, peut être immédiatement rejetée; enfin, la troisième, formée de gangue et de minerai, doit subir un broyage entre des cylindres cannelés

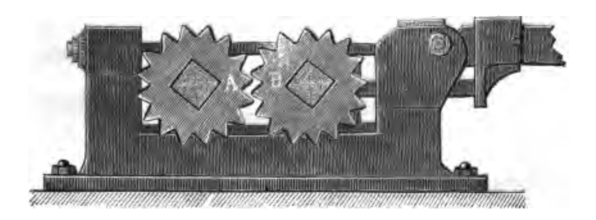


Fig. 147. — Broyage des minerais entre les cylindres cannelés.

(*fig.* 147) qui divisent les morceaux en fragments plus petits, qu'un triage mécanique sépare en trois parties analogues aux précédentes. — Les nouveaux fragments composés de gangue et de minerai sont alors broyés entre des cylindres unis, puis soumis au *bocardage* (*fig.* 148) ou pulvérisation; et enfin au lavage, qui produit un dernier triage, grâce à l'inégale densité du minerai et de sa gangue.

Traitement chimique. — 1° Les minerais formés par des oxydes sont en général décomposés par le charbon. On obtient ainsi le métal, ou un composé du métal avec le carbone (*fonte*), avec lequel on prépare facilement ensuite le métal lui-même. — Si le minerai est un carbonate, on le traite de même, soit immédiatement, soit après une calcination qui chasse l'acide carbonique.

2° Les minerais formés par les sulfures sont soumis en général à des *grillages* à l'air, qui leur font perdre une grande partie de leur soufre à l'état d'acide sulfureux. Le plus souvent, le métal en se désulfurant se

combine avec l'oxygène de l'air; on l'isole alors, comme les précédents par le charbon.

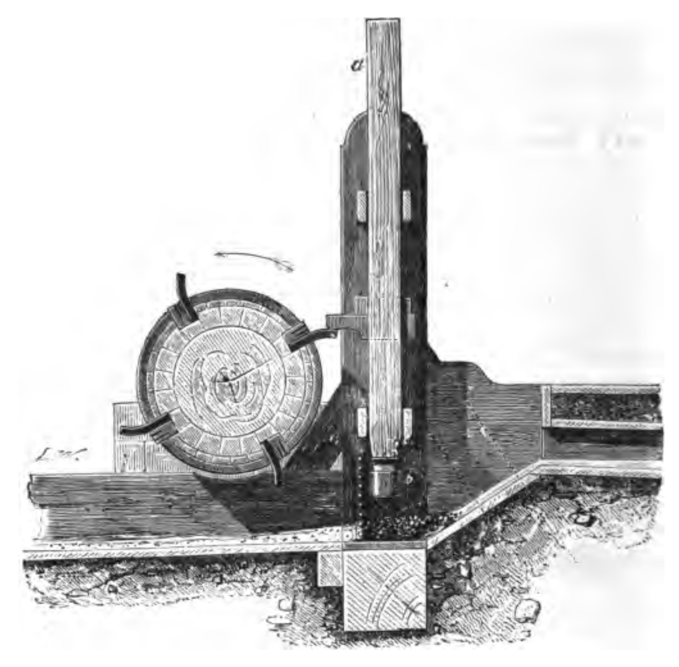


Fig. 148. — Bocardage.

Nous allons montrer l'application de ces règles dans quelques-unes des métallurgies les plus importantes.

ZINC (Zn)

Équiv. en poids = 33

318. Propriétés physiques. — Le zinc est un métal blanc bleuâtre, à texture cristalline. Il est cassant à la température ordinaire, mais il devient ductile et malléable entre 100 et 150°. On peut alors le laminer en feuilles minces. Au-dessus de cette température, il redevient cassant; à 200°, il peut être pulvérisé dans un mortier. Le zinc fond vers 410° et bout vers 1000°.

La densité du zinc fondu est 6,86; elle s'élève à 7,2 par le martelage.

319. Propriétés chimiques. — Le zinc est inaltérable dans l'oxygène et dans l'air sec. Au contact de l'air humide, il se recouvre d'une couche imperméable d'hydro-carbonate de zinc qui préserve de toute altération le reste du métal. — Chauffé à sa température d'ébullition, le zinc s'enflamme et brûle avec une flamme blanche très-éclatante, en donnant de l'oxyde de zinc infusible qui se répand dans l'air en flocons légers semblables à de la laine.

Le zinc *pur* ne décompose l'eau qu'à une température élevée; il ne la décompose pas à froid en présence des acides. Si le zinc ordinaire décompose l'eau à froid en présence de l'acide sulfurique, cela tient à l'existence, dans le zinc du commerce, de métaux étrangers, tels que le plomb, qui étant électro-négatifs par rapport au zinc, déterminent la formation d'une pile.

320. Usages. — Le zinc est employé pour la fabrication du laiton. Réduit en feuilles minces, il sert à couvrir les toits, à faire des gouttières, des bassins, des baignoires. Comme il est électro-positif par rapport au fer, on l'utilise pour protéger ce dernier métal, qui, recouvert de zinc par voie galvanique, prend le nom de *fer galvanisé*.

Le zinc ne peut pas être employé pour les ustensiles de cuisine, parce qu'il forme avec les acides des sels vénéneux.

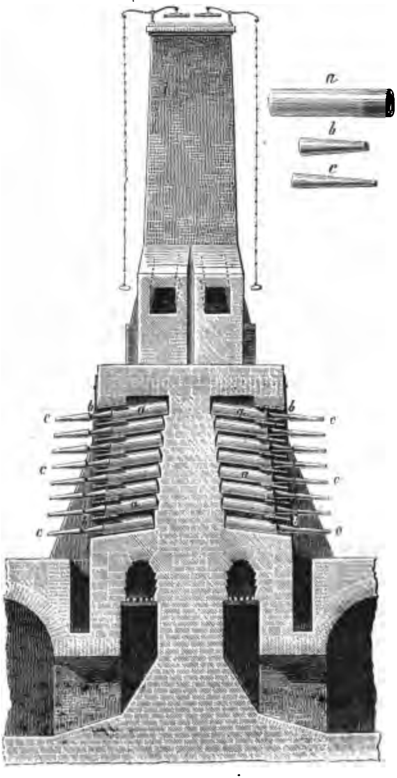


Fig. 149. — Extraction du zinc.

321. État naturel. Extraction. — Le zinc n'est connu en Europe que depuis le douzième siècle. Il fut importé de la Chine et des Indes; aussi l'a-t-on longtemps appelé *étain des Indes*. Ce

n'est que depuis le milieu du dix-huitième siècle qu'on le prépare en Europe.

Le zinc se trouve dans la nature à l'état de sulfure de zinc (*blende*), ou de carbonate de zinc (*calamine*) souvent mêlé avec du silicate. Ces minerais sont abondants en Angleterre, dans la haute Silésie et en Belgique entre Liége et Aix-la-Chapelle. On en rencontre aussi de petites quantités en France, notamment dans les départements du Lot et du Gard.

Pour extraire le zinc de ces minerais, on commence par leur faire subir un traitement préliminaire qui les amène à l'état d'oxyde de zinc et les rend plus faciles à diviser :

Traitement préliminaire. — La *blende* est d'abord soumise à un grillage qui transforme le soufre en acide sulfureux et le zinc en oxyde. Le premier traitement de la *calamine* consiste dans une calcination, qui, lui enleve son eau et son acide carbonique.

Réduction. — Le minerai ainsi préparé est mélangé avec son volume de houille sèche en petits fragments et soumis à l'action d'une température élevée; l'oxyde se réduit et le métal distille. Les procédés employés dans les divers pays ne diffèrent que par la forme des appareils dans lesquels on chauffe ce mélange.

Près de Liége, les cornues sont des cylindres de terre réfractaire *a* fermés par un bout et ouverts par l'autre; on les place sous une légère inclinaison au nombre de 48 dans les quatre compartiments d'un four représenté (*fig.* 149).

Le zinc vient se condenser dans un tuyau en fonte *b*, auquel on adapte une allonge *c* qui achève la condensation des vapeurs de zinc.

FER (Fe)

Équiv. en poids = 28

322. Propriétés physiques. — Le fer est un métal d'un blanc grisâtre, il est ductile et malléable : c'est le plus tenace de tous les corps; sa densité est 7,7.

Le fer fond vers 1500°. Avant de fondre il se ramollit et devient pâteux, à cet état, il peut prendre toutes les formes sous le marteau, et se souder à lui-même sans l'intermédiaire d'aucun autre métal.

Le fer a une texture grenue qui, par le martelage, devient *fibreuse*. Cette texture *fibreuse* se modifie lentement avec le temps, ou rapidement sous l'influence des vibrations; elle devient alors *cristalline*. En changeant ainsi de structure, le fer perd de sa ténacité. Aussi est-on obligé de changer les essieux des locomotives au bout d'un certain temps, bien que leur aspect extérieur ne soit pas changé.

Le fer est, de tous les corps, celui qui possède au plus haut degré les

propriétés magnétiques. Cette propriété diminue rapidement quand la température s'élève; elle devient nulle au rouge.

323. Propriétés chimiques. — Le fer peut s'unir directement avec tous les métalloïdes, excepté avec l'azote.

A la température ordinaire, le fer est inaltérable dans l'air sec; dans l'air humide il se transforme en *rouille* (**292**). On empêche le fer de se rouiller en recouvrant sa surface d'une légère couche de zinc, *fer galvanisé* (**293**), ou d'une couche épaisse de peinture.

Chauffé au rouge, le fer brûle en se transformant en oxyde magnétique, Fe^3O^4. C'est cet oxyde (*oxyde des battitures*) qui, sous le choc du marteau, se détache du fer incandescent. C'est encore lui qui se forme quand le fer en poussière impalpable, tel qu'on l'obtient en décomposant le sesquioxyde de fer par l'hydrogène, s'enflamme spontanément au contact de l'air (*fer pyrophorique*) (**366**); ou quand de petites parcelles métalliques violemment arrachées d'une lame de fer par le choc d'un silex brûlent dans l'air en produisant de brillantes étincelles.

Le fer décompose la vapeur d'eau au rouge (*fig.* 150); il se dégage de l'hydrogène et il se forme encore de l'oxyde magnétique.

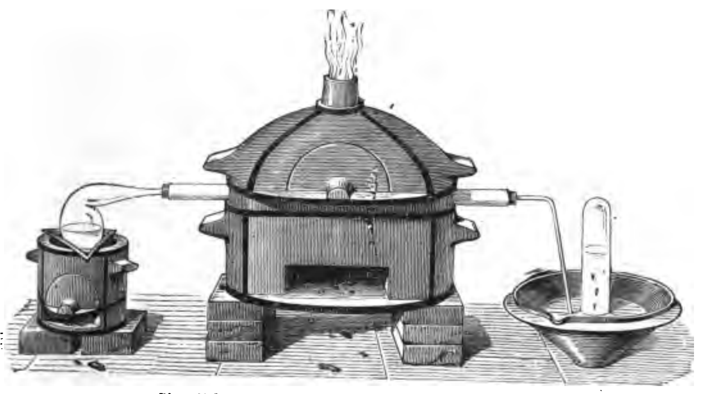


Fig. 150. — Décomposition de l'eau par le fer.

Les acides attaquent facilement le fer : l'acide sulfurique étendu réagit à froid, il donne de l'hydrogène et du sulfate de protoxyde de fer. L'acide concentré n'attaque le fer qu'à l'aide de la chaleur; il produit alors de l'acide sulfureux et du sulfate de fer.

L'acide chlorhydrique réagit à froid et donne de l'hydrogène et du chlorure de fer.

On a vu (**150**) que l'acide azotique monohydraté n'attaque pas le fer, il le rend *passif*. — L'acide azotique ordinaire donne du protoxyde d'azote

mêlé de bioxyde et de l'azotate de protoxyde de fer. — L'acide étendu dissout le fer sans dégagement de gaz; il se forme de l'azotate de protoxyde de fer et de l'azotate d'ammoniaque.

324. État naturel. — Métallurgie du fer. — Le fer est le métal le plus répandu à la surface de la terre; il se rencontre à l'état d'oxyde, de sulfure, de carbonate, sulfate, phosphate et silicate de fer. Il existe à l'état métallique dans certaines pierres météoriques. Les principaux minerais de fer exploités sont les suivants :

1° L'oxyde de fer magnétique, Fe^3O^4, qui se rencontre en Suède et Norwége.

2° Le sesquioxyde de fer anhydre Fe^2O^3; quelquefois il est cristallisé et prend le nom de *fer oligiste;* tel est le minerai de l'île d'Elbe et celui de Framont dans les Vosges. Souvent il est en masses amorphes, compactes, et constitue alors l'*hématite rouge.*

3° Le sesquioxyde de fer hydraté Fe^2O^3,HO, que l'on trouve en Bourgogne sous forme de masses jaunes ou brunes, constituant la *limonite,* le *fer oolithique* ou l'*hématite brune.*

4° Le carbonate de fer, FeO,CO^2, ou *fer spathique,* que l'on extrait à Saint-Étienne, à Anzin et dans la plupart des mines d'Angleterre, où il se trouve à côté du combustible nécessaire à son exploitation.

325. Traitement du minerai. — Le minerai de fer est toujours mêlé d'un peu d'argile. On peut le traiter par le charbon seul ou par un mélange de charbon et de carbonate de chaux; de là deux procédés distincts. Dans le premier (*méthode catalane*), le silicate de l'argile se combine sous l'influence de la chaleur avec une partie de l'oxyde de fer et forme une scorie très-fusible; le reste de l'oxyde réduit par le charbon donne du fer à peu près pur. Dans le second procédé (*méthode des hauts fourneaux*), par suite de l'addition du calcaire, l'argile se sépare à l'état de silicate double d'alumine et de chaux, et on obtient tout le fer du minerai; mais comme le silicate double d'alumine et de chaux est bien moins fusible que le silicate double d'alumine et de fer, il faut élever beaucoup plus la température; dans ces conditions le métal, se combinant avec le charbon, passe à l'état de *fonte.* Une seconde opération est alors nécessaire, c'est l'affinage de la fonte qui a pour but de lui enlever son carbone et de la transformer en *fer ductile* ou *fer doux.*

326. Méthode catalane. — Cette méthode expéditive, n'est employée que pour les minerais très-riches, dans les pays où le bois est abondant et les transports difficiles, comme dans les Pyrénées, en Corse et en Catalogne.

Le fourneau catalan (*fig.* 151) est un creuset carré construit dans un massif en maçonnerie. La tuyère D d'une soufflerie arrive sur l'un des bords du creuset. On commence par remplir le creuset de charbon bien allumé, puis on place au-dessus deux tas distincts, l'un de minerai,

l'autre de charbon ; ce dernier est en quantité double et disposé du côté de la tuyère. On fait marcher la soufflerie, d'abord doucement, puis de plus en plus fort. Le charbon brûlant sous le vent de la tuyère donne de l'acide carbonique qui au contact de l'excès de charbon incandescent, se transforme en oxyde de carbone. Cet oxyde de carbone traversant le minerai le réduit à l'état de fer métallique en repassant lui-même à l'état d'acide carbonique. — Une certaine quantité d'oxyde de fer est seulement ramenée à l'état de protoxyde et se combine avec l'argile pour former le silicate double d'alumine et de fer très-fusible qui constitue le laitier.

Cinq ou six heures suffisent pour une opération. Le fer, rassemblé dans le creuset sous forme spongieuse, est placé sur une enclume et frappé par un marteau qui lui donne de la compacité. On le chauffe ensuite de nouveau et on le forge de manière à le réduire en barres.



Fig. 151. — **Fourneau catalan.**

Cette méthode, très-anciennement connue et très-expéditive, ne donne guère que 33 de fer pour 100 de minerai.

327. Méthode des hauts fourneaux. — Le haut fourneau (*fig.* 152) se compose de deux troncs de cône réunis par leurs bases ; le cône supérieur BC ou la *cuve* est en briques réfractaires. Il se termine supérieurement par une ouverture appelée *gueulard*, surmontée d'une cheminée dans laquelle sont ménagées des portes par lesquelles se fait le chargement. Le cône inférieur DE ou les *étalages* est en pierres siliceuses infusibles. Au-dessous des étalages se trouve un cylindre EF en pierres réfractaires, appelé l'*ouvrage* dans la partie inférieure duquel viennent déboucher les trois tuyères d'une forte machine soufflante. Au-dessous de l'ouvrage se trouve le creuset, qui se termine antérieurement par une paroi nommée *dame*, devant laquelle existe un plan incliné. Le creuset est percé inférieurement d'un *trou de coulée* qui pendant l'opération est bouché par un tampon d'argile.

La hauteur totale d'un haut fourneau est d'environ dix mètres quand il est alimenté par du charbon de bois, elle peut s'élever à 20 mètres quand il est alimenté par du coke.

Après avoir mis dans le haut fourneau une quantité suffisante de com-

bustible, on ajoute des charges alternatives de *minerai*, de *castine* et de charbon dans le rapport d'environ 300 de minerai par 80 de castine et 110 de charbon. On met ensuite le feu et on fait jouer la machine soufflante.

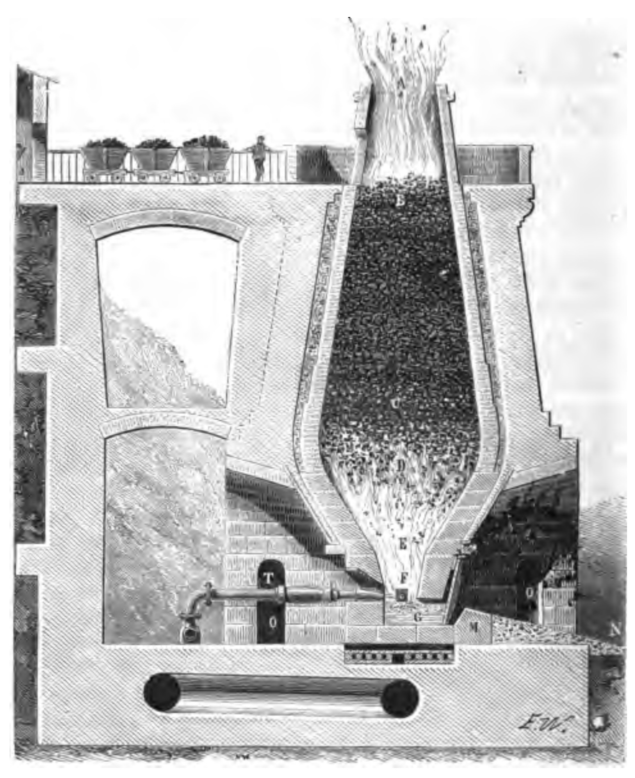


Fig. 152. — Haut fourneau.

Le charbon contenu dans l'ouvrage passe à l'état d'acide carbonique en dégageant beaucoup de chaleur. Cet acide carbonique rencontre en s'élevant du charbon incandescent qui le ramène à l'état d'oxyde de carbone. Celui-ci arrive de la cuve, où il trouve du minerai chauffé au rouge sombre, et le réduit en repassant à l'état d'acide carbonique. Le fer ainsi réduit descend peu à peu dans les étalages avec sa gangue, la chaux qui provient de la décomposition de la castine, et le charbon. Là, sous l'in-

fluence d'une très-haute température, la gangue et la chaux se combinent et donnent du silicate double d'alumine et de chaux (*laitier*), tandis que le fer passe à l'état de fonte. La fonte et le laitier se liquéfient complétement en traversant l'ouvrage et tombent dans le creuset, où le laitier, plus léger, reste à la surface; dès qu'il déborde la dame il s'écoule sur le plan incliné d'où on l'enlève au fur et à mesure qu'il se solidifie. Au bout de 12 à 24 heures suivant les dimensions du haut fourneau le creuset est rempli; on enlève le tampon d'argile, et la fonte coule dans de petits canaux demi-cylindriques creusés sur le sol de l'usine. La fonte se solidifie et se présente sous forme de demi-cylindres que l'on appelle *gueuses* ou *gueusets*, suivant leur longueur.

Le haut fourneau, une fois allumé, marche d'une manière continue; on ne l'arrête que pour y faire des réparations, c'est-à-dire en général au bout de 12 à 15 mois.

Affinage. — La fonte ainsi obtenue peut être convertie en fer doux. Pour cela on la chauffe avec du charbon dans une cavité carrée où elle se trouve soumise à l'action oxydante d'un fort courant d'air. L'oxygène lui enlève son carbone, qui se dégage à l'état d'acide carbonique, et une partie de son silicium, qui passant à l'état d'acide silicique se combine avec un peu d'oxyde de fer pour former un silicate très-fusible. Cette opération constitue l'*affinage de la fonte*.

328. Fontes. — Les fontes sont des carbures de fer qui contiennent environ 5 pour 100 de carbone. Les diverses variétés de fonte peuvent se ramener à deux types : la *fonte grise* et la *fonte blanche*. La fonte grise a une couleur qui varie du gris noir au gris clair, elle est douce, se laisse limer et marteler; la fonte blanche a une couleur argentine, elle est dure, se laisse difficilement attaquer à la lime, et se brise sous le choc.

Usages des fontes. — La fonte grise est employée à la fabrication *par moulage* des appareils et ustensiles de fonte dont on fait usage dans l'industrie et dans l'économie domestique. — Les objets grossiers et de grande dimension, comme tuyaux de conduite, etc., sont obtenus par un moulage de première fusion, c'est-à-dire en recevant la fonte au sortir du haut fourneau dans des moules en sable. — Les petits objets qui doivent avoir un fini plus grand sont obtenus en refondant la fonte dans de petits fourneaux à cuve ou *cubilots*, d'où la fonte est prise avec des *poches* en fer, pour être versée dans des moules convenablement préparés.

La fonte blanche est utilisée pour préparer le fer doux en barre.

329. Aciers. — On désigne sous ce nom un carbure de fer qui contient moins de carbone que la fonte. C'est un corps blanc, brillant et susceptible de prendre un très-beau poli. L'acier chauffé et refroidi lentement est ductile et malléable comme le fer; mais si on le refroidit

brusquement en le *trempant* dans une grande masse d'un liquide froid (eau, huile, mercure), il devient dur, cassant et possède une grande élasticité. Pour donner à l'acier le degré de *trempe* convenable aux différents usages, on lui donne d'abord une trempe très-forte, puis on le recuit, et on juge de la trempe par les colorations que présente aux différentes températures l'acier ainsi chauffé.

ACIER NATUREL, ACIER DE CÉMENTATION. — On prépare l'acier, soit en décarburant la fonte, ce qui donne l'*acier naturel*, soit en carburant le fer, ce qui donne l'*acier de cémentation*. Pour avoir l'acier naturel, on soumet la fonte dans un fourneau à réverbère à l'action d'un courant d'air soutenu pendant plusieurs heures. Pour avoir l'acier de cémentation, on chauffe fortement le fer avec un cément formé de charbon de bois pulvérisé, de suie et de sel marin. Pour cela, on dispose alternativement des couches de cément et des barres de fer dans de grandes caisses, chauffées par un foyer dont la flamme les entoure de toutes parts. On chauffe ainsi pendant douze à quinze jours suivant l'épaisseur des barres. En retirant de temps à autre une barre, on peut reconnaître le moment où l'opération est terminée. — Cet acier n'est pas homogène, les parties superficielles sont toujours plus carburées que l'intérieur.

ACIER FONDU. — On obtient un acier bien homogène et propre à tous les usages de la coutellerie et de la chirurgie, en fondant dans des creusets *brasqués*, de l'acier de cémentation coupé en petites barres et recouvert de charbon. Quand l'acier est devenu liquide on le coule dans des lingotières en fonte, puis on le martèle et on l'étire en barres.

330. Usages des aciers. — L'acier naturel et l'acier puddlé sont employés pour la fabrication des sabres, des épées et des scies ; on les utilise également pour la grosse coutellerie, les ressorts de voiture et les instruments aratoires. L'acier de cémentation sert à la fabrication des limes, cisailles, lames de rabot, couteaux de poche et autres objets de quincaillerie. Soudé au fer, il sert à faire les marteaux, enclumes, etc.

L'acier fondu, plus homogène et susceptible d'acquérir par la trempe une plus grande dureté et une plus grande ténacité, sert à faire les burins, les coins des monnaies, les laminoirs. Comme il est susceptible d'acquérir un très-beau poli, on l'emploie de préférence pour la coutellerie fine, la bijouterie d'acier, les ressorts de montre et les instruments de chirurgie.

Le recuit qui convient à ces diverses applications est indiqué, par la couleur que prend l'acier.

ÉTAIN (Sn)

Équiv. en poids = 59

331. Propriétés physiques. — L'étain est un métal blanc à reflet légèrement jaunâtre; frotté entre les doigts, il acquiert une légère odeur. Sa densité est 7,29.

L'étain est le plus fusible des métaux usuels, il fond à 228°, on peut le fondre sur une feuille de papier placée sur une plaque de tôle légèrement chauffée par sa face inférieure. Ce métal cristallise en se solidifiant; il n'est pas volatil.

L'étain est flexible; quand on le plie, il fait entendre un cri particulier qui paraît provenir de ruptures produites dans l'intérieur du métal. — Il est malléable, on peut le réduire en feuilles très-minces; dans cette opération il ne *s'écrouit pas*, c'est-à-dire qu'il reste mou et flexible. Cette propriété lui est commune avec le plomb. Tous les autres métaux s'écrouissent par le martelage ou le laminage. La ténacité de l'étain est très-faible, elle est cependant un peu supérieure à celle du plomb.

332. Propriétés chimiques. — L'étain ne s'altère pas sensiblement à l'air, à la température ordinaire, mais quand on le chauffe à environ 200°, on le voit s'oxyder à la surface en donnant un mélange de protoxyde et de bioxyde d'étain. Une température très-élevée le transformerait un bioxyde avec incandescence.

L'étain se combine directement avec presque tous les métalloïdes.

Il décompose l'eau au rouge en donnant de l'hydrogène et du bioxyde d'étain.

L'acide sulfurique n'attaque l'étain que très-lentement.

L'acide chlorhydrique, au contraire, le dissout facilement, surtout à chaud; de l'hydrogène se dégage et il se forme du protochlorure d'étain.

L'acide azotique ordinaire le convertit en bioxyde d'étain avec dégagement de bioxyde d'azote.

Les dissolutions alcalines concentrées dissolvent l'étain; il se forme un oxyde qui se combine avec l'alcool.

333. Usages. — Nous avons déjà indiqué l'application de l'étain à la production d'un certain nombre d'alliages importants (**304**).

Nous avons vu également qu'on l'emploie pour protéger le fer (*fer-blanc*). Ce fer-blanc traité par une dissolution très-étendue d'eau régale laisse apparaître des lamelles cristallisées d'étain qui donnent le *moiré métallique*. Son inaltérabilité à l'air et l'innocuité de ses sels quand ils sont en très-petite quantité, le fait employer pour la confection des plats, des couverts, des mesures pour les boissons. On profite de sa malléabilité pour faire les feuilles minces qui servent à envelopper le chocolat

et le thé. Enfin il sert à l'étamage des vases de cuivre et de fer employés pour la cuisine.

334. Métallurgie de l'étain. — Le seul minerai d'étain est le bioxyde d'étain (*cassitérite*). Il est très-abondant en Angleterre, en Saxe et dans les Indes.

Le traitement de ce minerai est le suivant : après l'avoir bocardé et lavé, on le soumet à un grillage et à un nouveau lavage pour le débarrasser des oxydes étrangers qui, étant plus légers, sont entraînés par l'eau. L'oxyde ainsi purifié est mêlé avec du charbon de bois et chauffé dans un fourneau à manche (*fig.* 153), où l'oxyde de carbone le réduit. L'étain coule dans un premier bassin extérieur où il s'accumule, et d'où on le fait passer ensuite dans un second récipient pour le séparer de la scorie.

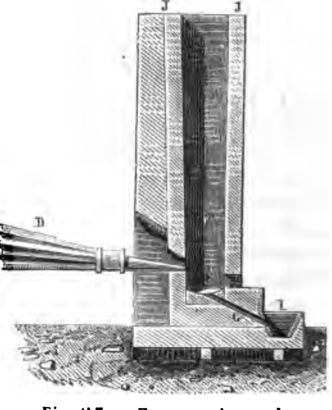


Fig. 153. — Fourneau à manche.

PLOMB (Pb)

Équiv. en poids = 104

335. Propriétés physiques. — Le plomb est un métal gris bleuâtre, assez mou pour qu'on puisse le rayer avec l'ongle. Quand on le frotte sur du papier, il laisse une trace grise. Sa densité est 11,35. Il fond vers 335°, et donne au rouge des vapeurs sensibles.

Le plomb est très-malléable. Il ne *s'écrouit* ni par le laminage ni par le martelage. Il est très-peu tenace ; aussi ne peut-on que difficilement l'étirer en fils de petit diamètre.

336. Propriétés chimiques. — Le plomb est très-brillant quand il vient d'être coupé ; mais il se ternit rapidement au contact de l'air par suite de la formation d'une couche de sous-oxyde de plomb Pb^2O. — Chauffé au-dessus de sa température de fusion, il se recouvre d'une pellicule irisée qui, absorbant peu à peu l'oxygène de l'air se transforme en protoxyde de plomb, PbO, de couleur jaune (*massicot*).

Au contact de l'eau pure *aérée* (eau pluviale ou eau distillée), le plomb absorbe l'oxygène de l'air et forme un oxyde qui, se combinant avec l'eau et l'acide carbonique de l'air, donne une croûte blanche d'hydrate et de carbonate de plomb. C'est une des causes de la détérioration rapide des

toitures de plomb. L'eau pluviale qui tombe sur les toits dissout un peu d'oxyde de plomb et acquiert des propriétés toxiques. — L'eau de rivière ou de source ne possède pas la propriété d'attaquer ce métal; aussi se sert-on, pour la conduite des eaux potables, de tuyaux de plomb qui seraient dangereux pour les eaux de pluie.

Les acides sulfurique et chlorhydrique n'attaquent pas sensiblement le plomb à l'abri du contact de l'air; aussi peut-on concentrer l'acide sulfurique dans des cornues de plomb. La concentration ne peut cependant pas être terminée dans ces cornues, car l'acide sulfurique concentré et bouillant donnerait de l'acide sulfureux et du sulfate de plomb.

337. État naturel. — Le plomb se trouve dans la nature à l'état de sulfure (*galène*), de carbonate de phosphate et d'arséniate. C'est de la galène qu'on extrait le plomb du commerce.

338. Métallurgie du plomb. — Le mode de traitement du minerai de plomb varie avec sa richesse et la nature des gangues qui l'accompagnent.

Quand le minerai bocardé est très-impur et que la gangue est très-siliceuse, on emploie la méthode de *réduction;* quand, au contraire, le minerai est riche et peu siliceux, on opère par la méthode de *réaction.*

Méthode par réduction. — Le minerai est mêlé dans un fourneau à réverbère avec de vieilles ferrailles ou avec de la fonte grenaillée. Le fer enlève le soufre au plomb; il en résulte du plomb métallique et du sulfure de fer qui surnage et s'écoule dans un bassin latéral.

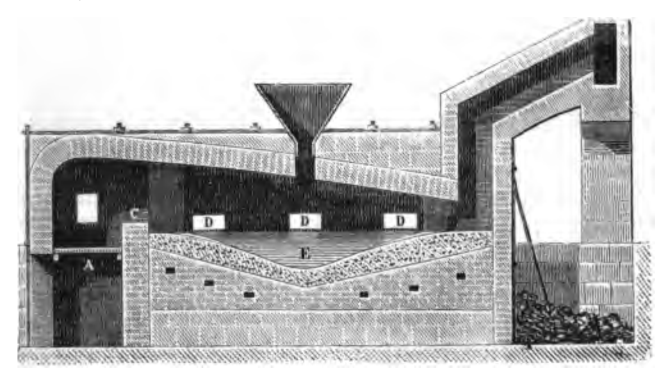


Fig. 154. — Traitement du minerai de plomb.

Méthode par réaction. — Le minerai grillé lentement dans un four à réverbère (*fig.* 154) se transforme partiellement en oxyde et en sulfate; il se dégage de l'acide sulfureux. On ferme alors toutes les ouvertures du

fourneau, et on élève la température. L'oxyde et le sulfate réagissant sur le sulfure, donnent de l'acide sulfureux et du plomb métallique, ainsi que l'expriment les formules suivantes .

$$2PbO + PbS = SO^2 + 3Pb$$
$$PbOSO^3 + PbS = 2SO^2 + 2Pb.$$

COUPELLATION DU PLOMB ARGENTIFÈRE. — Le plomb ainsi obtenu est généralement argentifère. On en retire l'argent par une coupellation effectuée dans un fourneau dont la sole est creusée en forme de calotte sphérique. Le plomb se transforme en litharge qui coule par des ouvertures latérales; l'argent reste sur la coupelle.

339. Usages. — Le plomb entre dans la composition d'alliages importants (**229**); il sert à la fabrication du plomb de chasse et des balles du fusil. Réduit en lames, il est employé pour la couverture des toits, pour tapisser les murs des chambres qui servent à la fabrication de l'acide sulfurique et pour garnir l'intérieur des réservoirs où l'on conserve l'eau ordinaire.

Les tuyaux de conduite pour l'eau et le gaz de l'éclairage sont également en plomb. Les jardiniers emploient des fils de plomb pour fixer les branches à leurs supports. La mollesse de ce métal, la facilité avec laquelle il se plie et prend la forme des surfaces le rend très-propre à ces usages.

CUIVRE (Cu)

Équiv. en poids = 31,5

340. Propriétés physiques. — Le cuivre est un métal rouge susceptible d'un très-bel éclat. Frotté, il exhale une odeur particulière et désagréable.

La densité du cuivre fondu est 8,8; elle augmente par le laminage et peut s'élever à 8,95. Le cuivre fond vers 1100° et se vaporise, lentement à une température plus élevée en colorant les flammes en vert.

C'est un des métaux les plus ductiles et les plus malléables; il est après le fer le métal le plus tenace.

341. Propriétés chimiques. — Le cuivre ne s'altère ni dans l'oxygène ni dans l'air sec; mais dans l'air humide il se recouvre d'une couche verdâtre d'hydro-carbonate de cuivre, connue sous le nom de *vert-de-gris*. Cette couche, qui se forme également sur les alliages de cuivre et d'étain (bronze), protége le métal contre toute altération ultérieure.

La présence d'un acide (vinaigre, corps gras) susceptible de former avec l'oxyde de cuivre un sel soluble accélère beaucoup l'oxydation; de là le

danger de conserver des aliments dans des vases de cuivre : il se forme un sel vénéneux.

L'ammoniaque détermine également l'oxydation du cuivre au contact de l'air, il se forme dans ce cas de l'oxyde de cuivre et de l'azotite d'ammoniaque qui, avec l'excès d'ammoniaque constituent une liqueur bleue susceptible de dissoudre la *cellulose.*

Chauffé au contact de l'air, le cuivre s'oxyde en donnant d'abord du sous-oxyde rouge Cu^2O, puis du protoxyde noir, CuO.

L'acide sulfurique concentré attaque le cuivre à chaud ; nous avons utilisé cette réaction (**206**) dans la préparation de l'acide sulfureux.

L'acide azotique l'attaque à froid ; c'est par cette réaction que nous avons obtenu le bioxyde d'azote (**138**).

L'acide chlorhydrique n'attaque le cuivre qu'à chaud et très-lentement ; il donne du protochlorure de cuivre, Cu^2Cl, et de l'hydrogène.

342. État naturel. — Métallurgie du cuivre. — Le cuivre existe dans la nature, soit à l'état natif, comme dans l'Amérique du Nord, sur les bords du lac Supérieur ; soit à l'état de sous-oxyde Cu^2O, ou de carbonate CuO,CO^2, comme au Pérou, au Chili et dans les monts Ourals ; soit enfin à l'état de sulfure presque toujours combiné à du sulfure de fer et constituant la pyrite cuivreuse, Cu^2S,Fe^2S^3.

Le cuivre s'extrait facilement du sous-oxyde et du carbonate. Il suffit de fondre ces minerais avec du charbon dans des fourneaux à cuve. Le charbon, se combinant à l'oxygène de l'oxyde, passe à l'état d'acide carbonique, et le cuivre est ramené à l'état métallique. — Le cuivre brut ainsi obtenu est ensuite purifié par un affinage.

Traitement de la pyrite cuivreuse. — Les pyrites cuivreuses exigent un traitement plus pénible. Pour éliminer le soufre et le fer, on se fonde : 1° sur ce que par le grillage une partie du soufre passe à l'état d'acide sulfureux, tandis que les métaux désulfurés passent à l'état d'oxyde ; 2° sur ce qu'un mélange d'oxyde de cuivre et de sulfure de fer donne, en présence de la silice à haute température, du sulfure de cuivre et de l'oxyde de fer qui, s'unissant à la silice, forme un silicate de fer très-fusible se séparant facilement du reste de la matière.

Un premier grillage de la pyrite cuivreuse, suivi d'une fusion en présence des matières siliceuses, donne une scorie renfermant la plus grande partie du fer de la pyrite et une *matte* qui contient presque tout le cuivre du minerai avec très-peu de fer, le tout à l'état de sulfure. Cette matte constitue un véritable minerai plus riche en cuivre que le minerai primitif.

De nouveaux grillages suivis de nouvelles fusions en présence de matières siliceuses donnent de nouvelles scories riches en fer et des mattes plus riches en cuivre. On arrive ainsi à une dernière matte composée presque uniquement de sulfure de cuivre qui, par un dernier grillage,

donne de l'acide sulfureux et un cuivre impur appelé ***cuivre noir***. Ce dernier renferme environ 95 pour 100 de cuivre, avec un peu de soufre et de fer.

Raffinage du cuivre noir. — On le soumet à un raffinage qui consiste à exposer le cuivre en fusion à un courant d'air oxydant en présence d'argile et de charbon. Il se dégage encore un peu d'acide sulfureux, et il se forme du silicate de fer. Quand l'affinage est terminé, on solidifie une partie de la surface en y jetant un peu d'eau froide, et on enlève à l'aide d'un ringard la partie solidifiée ou ***rosette***. Le cuivre ainsi obtenu est livré au commerce.

Liquation du cuivre argentifère. — Quand le minerai de cuivre est argentifère, tout l'argent se trouve dans le cuivre noir. On l'en retire par la méthode de ***liquation*** : on mêle au cuivre une certaine quantité de plomb, et on refroidit brusquement l'alliage coulé en disques, de manière à obtenir un mélange ternaire. Il suffit de réchauffer très-lentement ces disques pour que le plomb s'en écoule, entraînant avec lui tout l'argent. Le cuivre bien dépouillé du plomb est ensuite raffiné comme à l'ordinaire, tandis que le plomb argentifère est soumis à la coupellation (**351**).

343. Usages. — Le cuivre n'est que très-peu employé seul, parce qu'il est très-mou ; mais, grâce aux propriétés spéciales de ses alliages (**304**), c'est le métal le plus important après le fer.

CHAPITRE IV

MÉTAUX PRÉCIEUX. — MERCURE. — ARGENT. — OR. — PLATINE.

MERCURE (Hg).

Équiv, en poids = 100

344. Propriétés physiques. — Le mercure est blanc et très-brillant (*vif-argent*) : c'est le seul métal qui soit liquide à la température ordinaire. Il se solidifie à — 40°, et se présente alors sous l'aspect d'un solide blanc malléable. Il entre en ébullition vers 350°. Sa densité à 0° est 13,596.

Le mercure émet à la température ordinaire des vapeurs à peine sensibles. On peut les mettre en évidence, en exposant dans un flacon une feuille d'or soutenue à une petite distance au-dessus du liquide. Cette feuille blanchit au bout de quelques jours : les vapeurs de mercure l'ont transformée en amalgame.

345. Propriétés chimiques. — Le mercure s'altère lentement au

contact de l'air à la température ordinaire; sa surface se recouvre d'une pellicule grise de sous-oxyde Hg^2O, qui peut se dissoudre partiellement dans le métal, et s'attacher aux parois du verre.

L'oxydation du mercure se fait très-rapidement à la température de 350°. Il se produit dans ces circonstances de l'oxyde rouge HgO (précipité *per se*). Cette propriété a permis à Lavoisier (**67**) de découvrir la composition de l'air.

Le *chlore* attaque le mercure même à froid, et forme avec lui un sous-chlorure, Hg^2Cl, si le métal est en excès; il forme un chlorure, HgCl, si le chlore domine.

Le *soufre* chauffé doucement avec du mercure donne un sulfure, HgS, qui se présente sous forme de poudre noire (*éthiops minéral*), qui se sublime en beaux cristaux rouges (*cinabre artificiel*).

L'acide *sulfurique* n'a pas d'action à froid sur le mercure. A chaud et concentré, il agit en donnant de l'acide sulfureux (**206**) et du sulfate de mercure. — L'acide chlorhydrique n'agit à chaud, ni à froid.

L'acide *azotique*, étendu et froid, donne du bioxyde d'azote et de l'azotate de sous-oxyde de mercure Hg^2O,AzO^5; à chaud, il produit de l'azotate d'oxyde de mercure HgO,AzO^5, en dégageant toujours du bioxyde d'azote.

346. Métallurgie du mercure. — Le mercure se rencontre quelquefois à l'état natif en globules disséminés, dans des couches de bitume; mais son minerai ordinaire est le *cinabre* ou sulfure de mercure. Les principales mines de cinabre sont celles d'Almaden, en Espagne, d'Idria, en Illyrie, et du duché de Deux-Ponts, en Bavière.

Dans les deux premières localités, on extrait le mercure du cinabre par un simple grillage. On obtient du mercure en vapeur que l'on condense et de l'acide sulfureux qui se dégage.

$$HgS + 2O = SO^2 + Hg$$

La seule différence que présentent les deux procédés employés consiste dans la disposition des appareils où se produit la condensation.

A Almaden, on place le sulfure de mercure dans la partie supérieure d'un fourneau (*fig.* 155), sous la voûte duquel on allume un feu de fagots. Sous l'influence de la chaleur et de l'oxygène de l'air qui passe par les ouvertures de la voûte, le sulfure de mercure est décomposé. L'acide sulfureux et le mercure pénètrent dans une série d'allonges (*aludèles*) emboîtées les unes dans les autres, et disposées sur deux plans *a*, *b*, *c*, inclinés en sens contraire. Le mercure condensé dans les aludèles se réunit dans une rigole, d'où il coule dans un réservoir. L'acide sulfureux entraînant encore des vapeurs mercurielles passe ensuite dans une chambre *c*, dans laquelle il est forcé de descendre jusque près du sol, à la surface d'une cuve *d* pleine d'eau où le reste du mercure se condense. L'acide sulfureux, après s'être refroidi dans cette chambre et y avoir abandonné tout le mercure, s'échappe par une cheminée d'appel.

A Idria, l'appareil de condensation (*fig.* 156) est constitué par deux séries de chambres dans lesquelles l'acide sulfureux et les vapeurs de mercure se refroidissent complétement.

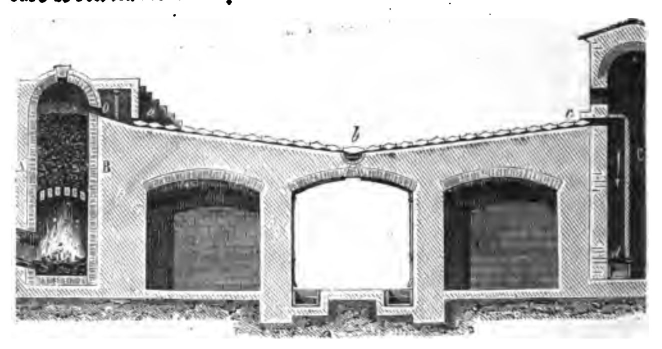


Fig. 155. — Extraction du mercure à Almaden.

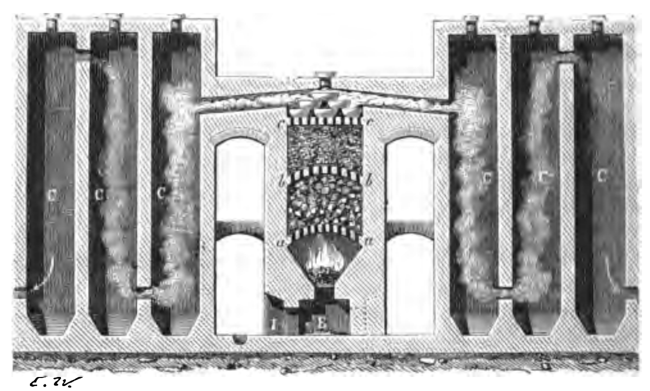


Fig. 156. — Extraction du mercure à Idria.

Dans le duché de Deux-Ponts, où le sulfure de mercure est mêlé de calcaire, on chauffe le minerai avec sa gangue dans des cornues de terre munies d'allonges et placées les unes à côté des autres dans le fourneau.

Le sulfure de mercure est décomposé par la chaux, et donne du mercure en même temps que du sulfure de calcium et du sulfate de chaux.

$$4HgS + 4CaO = 3CaS + CaOSO^3 + 4Hg.$$

347. Usages. — Le mercure est utilisé pour la construction d'un grand nombre d'appareils de physique ou de chimie : tels que baromètres,

manomètres, thermomètres, cuves à mercure, etc. Il est employé dans l'étamage des glaces. C'est surtout à l'extraction de l'or et de l'argent qu'est appliquée la plus grande partie du mercure retiré du cinabre.

ARGENT (Ag)

Équiv. en poids = 108

348. Propriétés physiques. — L'argent est le plus blanc des métaux, c'est celui qui, par le poli, acquiert le plus d'éclat. Sa densité est 10,5. Il fond vers 1000°, et se volatilise à une température plus élevée en donnant des vapeurs vertes. — A l'état liquide, il jouit de la propriété de dissoudre 22 fois son volume d'oxygène et de laisser dégager ce gaz au moment où il se solidifie. Ce dégagement brusque détermine souvent la projection d'un peu de métal et la production d'une espèce de champignon à la surface du bouton métallique; on dit alors que l'argent *roche*.

L'argent est très-ductile, très-malléable et assez tenace. Il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

349. Propriétés chimiques. — L'argent ne s'oxyde à l'air à aucune température; il se combine directement avec la plupart des métalloïdes à une température plus ou moins élevée.

L'acide *azotique* le dissout à froid, même quand il est étendu et donne du bioxyde d'azote avec de l'azotate d'oxyde d'argent.

L'acide *sulfurique* ne l'attaque que lorsqu'il est concentré et bouillant.

L'acide *chlorhydrique* ne l'attaque que superficiellement, parce qu'il se produit un chlorure insoluble qui protége le reste du métal.

L'acide *sulfhydrique* le noircit en formant une couche de sulfure d'argent.

Les *alcalis* ne sont pas attaqués par l'argent, aussi se sert-on toujours de creusets et de bassines d'argent pour la préparation de la potasse (**372**), et de la soude, ainsi que pour l'attaque des silicates par ces alcalis.

350. Alliages. — Nous avons indiqué (**299**) la composition des principaux alliages d'argent et de cuivre employés dans la fabrication des monnaies, des médailles, de la vaisselle d'argent et des objets de bijouterie. Pour déterminer le *titre* exact de ces alliages, on peut avoir recours à deux procédés différents : la *coupellation* et la *voie humide*.

351. Essai des alliages par coupellation. — La coupellation est fondée : 1° sur ce que l'argent chauffé et maintenu en fusion ne s'oxyde pas à l'air, tandis que les autres métaux, et notamment le cuivre, s'oxydent à cette température; 2° sur ce que le plomb, en s'oxydant donne un oxyde (litharge) fusible, capable de pénétrer par imbibition dans les terres poreuses, et susceptible de dissoudre et d'entraîner

avec lui l'oxyde de cuivre infusible à la température à laquelle on opère.

La coupellation permet de retirer des traces d'argent du plomb argentifère. Cependant, employé pour essayer un alliage, elle ne donne pas un résultat rigoureusement exact, par suite de la vaporisation d'une très-faible quantité d'argent ou à la pénétration d'une petite quantité de ce métal dans la coupelle. L'erreur peut être quelquefois de 3 à 4 millièmes.

352. Essai par voie humide. — Gay-Lussac a donné une méthode qui permet d'obtenir à un demi-millième près le titre d'un alliage de cuivre et d'argent.

Cette méthode repose sur ce fait qu'une dissolution d'un chlorure alcalin versé dans une dissolution d'un mélange d'azotate d'oxyde d'argent et d'azotate d'oxyde de cuivre, précipite tout l'argent à l'état de chlorure très-dense qui se réunit, laissant une dissolution parfaitement limpide qui retient tout le cuivre.

353. Métallurgie de l'argent.— L'argent existe dans la nature, soit à l'état natif, soit à l'état de sulfure, de chlorure ou d'arséniure. Le sulfure d'argent est le principal minerai. Les mines les plus riches sont celles du Mexique et du Pérou, dans le nouveau monde, celles de Saxe et de Norwége dans l'ancien continent.

Quand le sulfure d'argent est intimement associé aux minerais de cuivre ou de plomb, on traite l'ensemble comme s'il ne contenait que le cuivre ou le plomb, et ce n'est qu'après l'extraction qu'on sépare l'argent de l'autre métal par coupellation.

Quand le sulfure et le chlorure d'argent sont libres ou mélangés à de petites quantités seulement de pyrite, on emploie généralement la méthode de *chloruration* et *amalgamation*. Cette méthode consiste à faire passer tout l'argent à l'état de chlorure, que l'on dissout dans du chlorure de sodium, d'où l'on précipite ensuite l'argent à l'aide d'un autre métal plus chlorurable. L'argent pulvérulent agité avec du mercure se rassemble en formant un amalgame qui, décomposé par la chaleur, donne l'argent métallique.

Les moyens de chloruration et d'amalgation varient avec les conditions de l'exploitation, de là deux procédés complétement distincts :

1° Procédé de Freiberg. — Le minerai formé de sulfure d'argent disséminé dans de la pyrite est bocardé et mêlé ensuite avec $\frac{1}{10}$ de son poids de sel marin. On grille ce mélange dans un fourneau à réverbère ; les sulfures combustibles passent à l'état d'oxydes en dégageant de l'acide sulfureux ; il se forme en même temps de l'acide sulfurique, qui réagissant sur le sel marin, fournit du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique. Cet acide transforme l'argent en chlorure. — La masse ainsi obtenue est pulvérisée, lavée et introduite avec 30 kil. d'eau et 6 kilogr. de fer pour 100 kil. de matières dans des tonneaux qui peuvent tourner autour d'un axe horizontal ; après les avoir fait tourner pendant une

heure, on ajoute 5 kil. de mercure, et on fait tourner de nouveau pendant seize heures.

Le chlorure d'argent dissous dans l'eau chargée de sel marin est d'abord attaqué par le fer, qui donne du protochlorure de fer et de l'argent métallique très-divisé; le mercure s'amalgame ensuite avec l'argent pulvérulent. Cet amalgame, recueilli et filtré est soumis à l'action de la chaleur, le mercure se volatilise, l'argent reste.

2° Procédé américain. — Au Mexique et au Chili la rareté du combustible force à opérer à froid. Le minerai composé de sulfo-arséniure et de sulfo-antimoniure d'argent, mêlé de chlorure d'argent et d'argent natif, est réduit en poudre impalpable, puis mélangé avec 2 à 3 pour 100 de sel marin. On porte le tout dans une aire circulaire pavée de dalles inclinées, où on le fait piétiner par des mules. Quelques heures après, on ajoute au mélange environ 1 pour 100 de pyrite de cuivre grillée à l'air (*magistral*), consistant principalement en sulfate de cuivre, et on fait piétiner de nouveau. Il se forme alors du sulfate de soude et du chlorure de cuivre qui, par son action sur le sulfure d'argent, donne du chlorure d'argent et du sulfure de cuivre. On ajoute en même temps du mercure qui, réagissant à la fois sur le chlore et sur l'argent du chlorure d'argent produit du chlorure de mercure et un amalgame d'argent. Au bout de quinze jours le mercure a dissous assez d'argent pour former une masse solide; on fait une seconde addition de mercure, puis une troisième; on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait employé environ huit parties de mercure pour une d'argent. Au bout de quelques mois, l'opération est terminée; on lave à grande eau; les matières salines et terreuses sont entraînées : l'amalgame seul reste au fond des vases. On en retire l'argent par l'action de la chaleur, comme dans le procédé saxon.

OR (Au)

Équiv. en poids = 98,2

354. Propriétés. — L'or est un métal doué d'une belle couleur jaune caractéristique. Sa densité est 19,5. Il fond vers 120°, et se volatilise à une température plus élevée, en donnant des vapeurs vertes. — C'est le plus ductile et le plus malléable de tous les métaux; on peut le réduire en feuilles de $\frac{1}{10000}$ de millimètre d'épaisseur. — Ces feuilles laissent passer la lumière verte.

L'or est inaltérable à l'air à toutes les températures.

Le chlore et le brome sont les seuls métalloïdes qui l'attaquent à froid.

Le mercure le dissout facilement à toute température.

Les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique employés isolément sont sans action sur lui.

L'eau régale le dissout en donnant du sesquichlorure d'or (A^2Cl^3).

355. Essai par coupellation — L'essai des alliages d'or se fait par la coupellation ; mais, pour arriver à des résultats exacts, il faut commencer par ajouter à l'alliage une quantité d'argent triple de celle de l'or qu'il est supposé contenir.

356. Essai au toucheau. — L'essai des bijoux se fait en frottant l'objet sur une pierre siliceuse noire très-dure, nommée pierre de touche. De part et d'autre de la trace métallique laissée par l'alliage, on fait un trait avec des alliages en proportion connue et entre lesquels on suppose que le titre du bijou se trouve compris, puis on passe sur ces trois traits un bouchon de verre imprégné d'un mélange d'acide azotique avec très-peu d'acide chlorhydrique. La couleur des traces permet à un essayeur expérimenté de reconnaître le titre à 1 centième près.

357. Métallurgie de l'or. — L'or est un des métaux les plus répandus dans la nature, mais on ne le trouve toujours qu'en très-petites quantités ; il existe tantôt à l'état natif, tantôt en combinaison avec l'argent, le plomb et le cuivre. On le rencontre généralement sous forme de paillettes, disséminées, soit dans les sables d'alluvions anciennes, comme en Californie, dans les monts Ourals et dans l'Australie, soit dans les roches dont la désagrégation a produit ces sables d'alluvion.

Pour extraire l'or des sables aurifères, on les soumet à un traitement mécanique qui consiste à éliminer, par un lavage, la plus grande partie des matières terreuses de manière à ne laisser que peu de sable avec l'or.

Le traitement chimique consiste à agiter l'or (mêlé d'un peu de sable) avec du mercure ou avec un amalgame de sodium (procédé Calvert) qui dissout l'or et laisse le sable.

L'amalgame ainsi obtenu est comprimé dans une peau de chamois. L'excès de mercure filtre à travers les pores de la peau, et il reste un amalgame solide que l'on soumet à l'action de la chaleur ; le mercure se vaporise, l'or reste dans la cornue.

Quand l'or est associé aux minerais de plomb, de cuivre ou d'argent on traite ces minerais comme si on voulait en extraire seulement le plomb, le cuivre ou l'argent ; l'or est entraîné avec le métal, on l'en sépare ensuite par coupellation.

PLATINE (Pt)

Équiv. en poids = 98,5

358. Propriétés physiques. — Le platine est un métal d'un blanc grisâtre dont la densité est 22. Il est très-malléable, très-ductible et très-tenace. Il ne fond qu'aux feux de forge les plus violents ou à la température du chalumeau à gaz de l'éclairage alimenté par l'oxygène

Le platine fondu absorbe l'oxygène comme l'argent et *roche* comme ce métal par refroidissement.

Porosité du platine. — Le platine est très-poreux et s'échauffe en condensant les gaz. — Cette propriété est surtout remarquable dans la *mousse* ou *éponge* de platine, que l'on obtient par la calcination du chlorure double de platine et d'ammoniaque, et dans le *noir* de platine qui se précipite quand on traite la dissolution de chlorure de platine par une dissolution alcoolique de potasse. — Le noir de platine détermine l'oxydation de l'alcool absolu, et souvent avec inflammation.

Nous avons vu (**8**) que l'éponge de platine introduite dans un mélange de gaz oxygène et hydrogène y devient incandescente et détermine la combinaison des deux gaz avec explosion. Un courant d'hydrogène dirigé sur la mousse de platine dans l'air (**44**) y produit également une incandescence qui enflamme l'hydrogène (*briquet à hydrogène*).

Le platine forgé ou fondu présente encore ces propriétés, quoique à un moindre degré. A la température ordinaire, il ne paraît pas poreux; mais, à une température plus élevée, il condense les gaz en s'échauffant, et détermine alors la combustion des gaz combustibles au contact de l'air. C'est ce que l'on constate de la manière suivante : on suspend (*fig.* 157) une spirale de platine au-dessus de la mèche d'une lampe à alcool, puis après avoir allumé la lampe de manière à rougir la spirale, on l'éteint en soufflant dessus, le fil de platine reste lumineux, la vapeur d'alcool se combine dans les pores du platine avec l'oxygène de l'air, et cette combustion dégage assez de chaleur pour maintenir le métal à l'incandescence. Un phénomène analogue se produit quand on suspend (*fig.* 158), dans un verre contenant un peu d'éther et d'alcool, une spirale de platine préalablement portée au rouge. La spirale reste incandescente tant qu'il y a de l'air susceptible de brûler la vapeur d'éther.

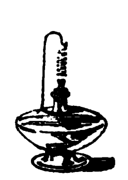


Fig. 157. — Spirale du platine sur la lampe à alcool.



Fig. 158. — Lampe sans flamme.

359. Fusion du platine. — MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray ont donné un procédé pour obtenir de très-grandes masses de platine fondu.

Ils introduisent peu à peu le métal en lames dans une grande coupelle de chaux vive (*fig.* 159), fermée par un couvercle de même matière. Un chalumeau à gaz de l'éclairage alimenté par de l'oxygène, pénètre dans la partie centrale de la voûte de cette espèce de fourneau à réverbère. — Le métal, une fois fondu, peut être coulé dans une lingotière en fer, recouverte de plombagine. — La chaux joue dans ces fours un rôle chimique

important ; elle agit sur toutes les impuretés dont on a intérêt à débarrasser le platine. Ce n'est donc pas une simple fusion que l'on fait éprouver au platine, c'est un affinage, et même un affinage très-complet.

360. Propriétés chimiques. — Le platine ne s'oxyde à aucune température au contact de l'oxygène ou de l'air. — Le soufre, le phosphore, l'arsenic, le bore et le silicium peuvent se combiner directement avec lui.

Il faut éviter de chauffer les creusets de platine au contact des charbons, car la silice que contient toujours le charbon se réduit, sous la double influence du charbon et du platine qui absorbe le silicium réduit.

Les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique, isolés, sont sans action sur le platine. Ce métal se dissout dans l'eau régale, en donnant du bichlorure, $PtCl^2$. — Le platine est facilement attaqué par les alcalis en présence de l'oxygène, avec lequel il forme un oxyde acide (PtO^2).

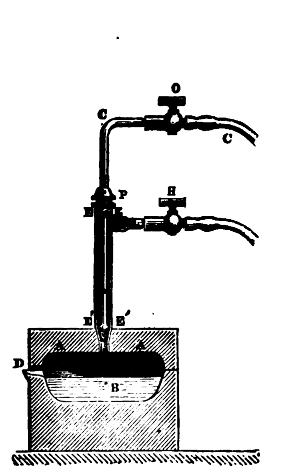




Fig. 159. — Fusion du platine.



Fig. 160.— Compression de l'éponge de platine.

361. État naturel. — Le platine existe à l'état natif dans les sables d'alluvions anciennes. On le trouve en Colombie, dans la Nouvelle-Grenade, au Brésil, en Californie et dans les monts Ourals. Il se présente d'ordinaire en grains rugueux ou en paillettes mélangées avec de l'or et d'autres métaux.

362. Extraction. — Pour extraire le platine de son minerai, on

sépare d'abord l'or par le mercure ou par l'eau régale très-faible, puis on attaque la matière par l'eau régale à chaud. Le platine se dissout en laissant un résidu insoluble. La dissolution, traitée par le chlorhydrate d'ammoniaque, donne un précipité jaune de chlorure double de platine et d'ammonium. Ce précipité lavé, séché et calciné au rouge, donne la mousse de platine. Jusque dans ces derniers temps, cette mousse, réduite en poudre et délayée avec de l'eau, était fortement comprimée (*fig.* 161) dans un cylindre creux de fer, de manière à acquérir un peu de cohésion, puis chauffée au rouge blanc et martelée. MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray ont substitué à ce mode d'agrégation long et pénible le mode de fusion dont nous avons parlé (**359**).

CHAPITRE V

OXYDES MÉTALLIQUES. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — PRÉPARATION. — CLASSIFICATION. POTASSE. — SOUDE. — CHAUX.
BARYTE. — ALUMINE. — OXYDE DE ZINC. — OXYDES DE PLOMB.

OXYDES MÉTALLIQUES

362. Propriétés physiques. — Les oxydes métalliques sont des corps solides cassants, souvent même friables. Ils sont inodores, dénués d'éclat métallique et conduisent mal la chaleur et l'électricité.

Leur densité est plus grande que celle de l'eau, mais elle est inférieure à celle du métal correspondant, sauf pour les métaux alcalins.

Couleur. — La plupart des oxydes sont blancs comme la chaux, la magnésie, l'oxyde de zinc; il y en a cependant plusieurs qui sont colorés comme le sesquioxyde de fer (rouge brique), le minium (rouge orange), l'oxyde de cuivre (noir). Un même oxyde peut avoir des couleurs qui varient avec son état moléculaire : l'oxyde de mercure, obtenu par voie humide, est jaune; obtenu par voie sèche (calcination de l'azotate), il est rouge orangé. Ce même oxyde, chauffé vers 400°, devient brun foncé; il reprend sa couleur rouge en revenant à la température ordinaire.

Fusibilité. — Beaucoup d'oxydes fondent à la température de nos fourneaux; cependant, l'alumine et la baryte exigent la température du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. La chaux et la magnésie résistent même à la chaleur dégagée par le chalumeau. — Quelques oxydes sont volatils, comme l'oxyde d'antimoine, l'acide osmique.

Solubilité. — Les oxydes des métaux des cinq dernières sections sont

insolubles dans l'eau, à l'exception des oxydes de plomb, d'argent et de magnésium, qui communiquent une réaction alcaline à l'eau, dans laquelle ils se dissolvent en petite quantité.

Les oxydes des métaux alcalins sont très-solubles.

364. Propriétés chimiques. — Les oxydes peuvent exister anhydres ou en combinaison avec l'eau à l'état d'hydrates. Quelques hydrates sont indécomposables par la chaleur, comme la potasse et la soude ; les autres se réduisent facilement ; l'hydrate d'oxyde de cuivre se réduit au milieu de l'eau quand on porte celle-ci à l'ébullition. C'est ce que l'on reconnaît facilement car l'hydrate bleu devient noir en passant à l'état d'oxyde anhydre.

La chaleur réduit à l'état métallique les oxydes des métaux de la sixième section. Tous les autres, ou sont complétement indécomposables, ou peuvent seulement être ramenés à un degré moindre d'oxydation. L'oxyde auquel on arrive alors par décomposition est précisément celui auquel on serait arrivé par oxydation directe du métal à la même température. *Ex.:* Le bioxyde de manganèse donne l'oxyde salin,

$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + 2O$$

C'est la réaction que nous avons utilisée pour la préparation de l'oxygène.

L'*électricité* de la pile décompose tous les oxydes, à l'exception de l'alumine et de ses analogues.

365. Action de l'oxygène. — A la température ordinaire, l'oxygène n'agit que sur les oxydes hydratés : si, par exemple, on traite par un alcali un sel de protoxyde de fer, il se forme d'abord un précipité blanc d'hydrate de protoxyde de fer qui, s'altérant rapidement au contact de l'air, devient vert, brun, puis enfin jaune de rouille.

A une température peu élevée, l'oxygène fait passer certains oxydes à un degré supérieur d'oxydation : ainsi, la baryte (BaO), chauffée au rouge sombre, au contact de l'oxygène, se transforme en bioxyde de barium (BaO^2). Le protoxyde de plomb (PbO) se change, dans les mêmes conditions, en minium (Pb^3O^4).

A une température très-élevée, la suroxydation ne se produit que lorsqu'elle peut conduire à celui des oxydes qui est le plus stable. La baryte et la litharge ne s'oxydent pas dans ces conditions, parce que ces oxydes sont plus stables que les oxydes supérieurs. Mais le protoxyde d'étain gris brun (SnO) passe à l'état de bioxyde blanc (SnO^2), et la combinaison se fait même avec incandescence. Le protoxyde de fer (FeO) passe à l'état d'oxyde magnétique (Fe^3O^4).

366. Action des autres métalloïdes sur les oxydes. — Les métalloïdes autres que l'oxygène tendent à décomposer les oxydes. Ils agissent, les uns, comme l'hydrogène, par exemple, en s'emparant de l'oxygène; d'autres, comme le chlore, prennent le métal ; quelques-uns

enfin, comme le soufre, se combinent à la fois avec le métal et l'oxygène. Nous allons examiner successivement ces différents cas.

1° Métalloïdes s'emparant de l'oxygène.

Hydrogène. L'hydrogène décompose les oxydes des métaux des quatre dernières sections en donnant de l'eau qui se dégage et laissant le métal libre. L'appareil employé est représenté dans la figure 161. L'hydrogène

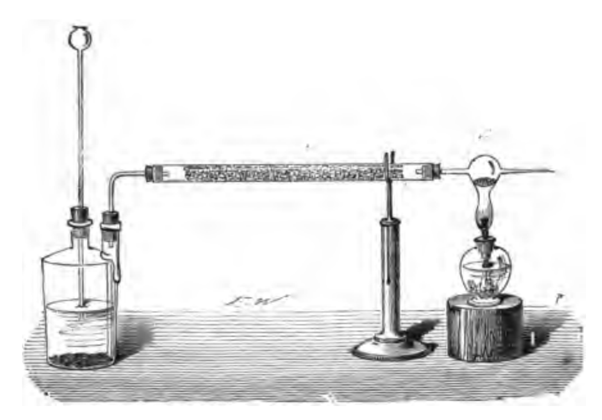


Fig. 161. — Réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène.

desséché par du chlorure de calcium passe sur l'oxyde contenu dans un tube de verre et chauffé avec une lampe à alcool. Si on décompose de cette façon le bioxyde *noir* de cuivre, on voit la réduction se faire avec chaleur et lumière, la vapeur d'eau se dégage abondamment par l'extrémité effilée du tube, et il reste du cuivre *rouge* pulvérulent dénué d'éclat, mais susceptible de redevenir brillant par le frottement d'un corps dur.

Le sesquioxyde de fer, réduit de la même façon, donne le fer pyrophosphorique.

Le bioxyde de barium, chauffé dans un courant d'hydrogène, est ramené à l'état de protoxyde avec incandescence.

Carbone. Le charbon réduit les oxydes des quatre dernières sections, ainsi que la potasse et la soude.

Si l'oxyde est facile à réduire, comme l'oxyde de cuivre, on obtient le métal et de l'acide carbonique. — Si l'oxyde est difficile à réduire, c'est-à-dire s'il ne se réduit qu'à une température élevée, comme l'oxyde de zinc, le métal est encore mis en liberté, mais il se dégage de l'oxyde de carbone.

Métaux. Un métal réduit généralement les oxydes des métaux qui sont

d'une section plus élevée. Le potassium et le sodium sont les plus employés : ils réduisent tous les oxydes, sauf ceux des métaux de la seconde section.

2° MÉTALLOÏDES SE COMBINANT AVEC LE MÉTAL.

Chlore. Le chlore et ses analogues, le brome et l'iode, sont les seuls corps qui décomposent les oxydes, pour s'emparer du métal ; il y a alors dégagement d'oxygène.

Quand le chlore agit en présence de l'eau, il donne naissance à des réactions qui ont été étudiées à propos du chlore.

3° MÉTALLOÏDES SE COMBINANT AVEC L'OXYGÈNE ET AVEC LE MÉTAL.

Soufre. Le soufre décompose tous les oxydes, sauf l'alumine et ses analogues. Il donne naissance à des sulfures et à des sulfates toutes les fois que les sulfates sont indécomposables à la température à laquelle on opère. C'est ce qui arrive avec les oxydes alcalins et avec l'oxyde de plomb,

$$4BaO + 4S = 3BaS + BaOSO^3.$$

Avec les oxydes dont les sulfates sont décomposables par la chaleur, il se forme des sulfures et de l'acide sulfureux :

$$2CuO + 3S = 2CuS + SO^2.$$

Phosphore. Le phosphore agit à peu près près comme le soufre : avec les oxydes des métaux de la première section, il donne des phosphures et des phosphates ; il donne des phosphures et de l'acide phosphorique avec les oxydes des métaux des dernières sections.

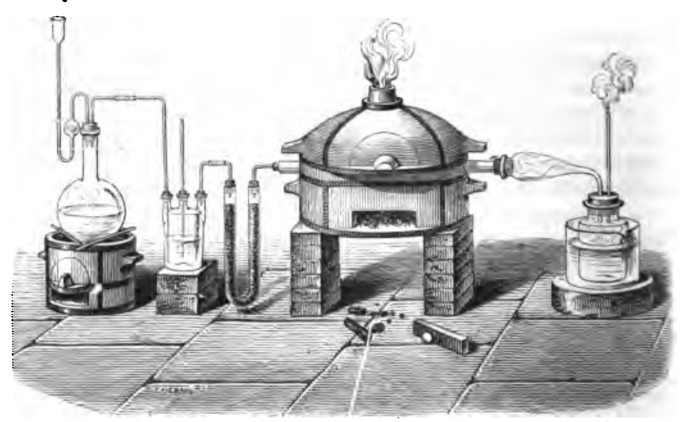


Fig. 162. — Décomposition de l'alumine par le chlore et le charbon.

Action simultanée du chlore et du charbon. En utilisant à la fois l'action du charbon sur l'oxygène et celle du chlore sur le métal, on arrive

à réduire tous les oxydes, même l'alumine. Pour faire l'expérience, on fait un mélange intime d'alumine et de charbon, par exemple, puis, après avoir placé ce mélange dans un tube de porcelaine (*fig*. 162), on le chauffe au rouge blanc au milieu d'un courant de chlore sec. Il se dégage de l'oxyde de carbone et il se forme du chlorure d'aluminium. Cette réaction est employée pour tous les composés analogues à l'alumine, qui tous résistent aux autres agents de réduction.

L'eau se combine avec certains oxydes avec dégagement de chaleur; ainsi, quand on verse quelques gouttes d'eau sur de la baryte, on entend un sifflement aigu analogue à celui que produit un fer rouge qu'on plonge dans l'eau; il s'est formé de l'hydrate de baryte BaO,HO. La *chaux vive* s'échauffe également quand on l'humecte d'une petite quantité d'eau, la *chaux éteinte* qui résulte de cette combinaison est de l'hydrate de chaux CaO,HO.

La potasse et la soude caustique sont des hydrates d'oxyde de potassium ou de sodium. L'eau y est retenue si énergiquement que ces corps sont indécomposables par la chaleur. Les autres hydrates sont ramenés à l'état d'oxydes anhydres par l'action de la chaleur.

367. Classification des oxydes. — Les oxydes métalliques ont été groupés en cinq classes bien caractérisées :

1° Les oxydes basiques;
2° — indifférents;
3° — acides;
4° — salins;
5° — singuliers.

Oxydes basiques. — Les oxydes basiques jouissent de la propriété de s'unir aux acides pour former des sels. La plupart de ces oxydes contiennent un équivalent d'oxygène pour un de métal;

exemple : *Chaux*, CaO; *oxyde de fer*, FeO.

Quelques-uns contiennent deux équivalents de métal pour un seul d'oxygène;

exemple : *sous-oxyde de mercure*, Hg^2O.

Oxydes indifférents. — Les oxydes indifférents sont ceux qui peuvent jouer indifféremment le rôle de base ou d'acide. Ils jouent le rôle de base vis-à-vis des acides forts, et le rôle d'acide vis-à-vis des bases énergiques.

C'est ainsi que l'*alumine*, Al^2O^3, forme, avec l'acide sulfurique, du sulfate d'alumine, ($Al^2O^3,3SO^3$) et avec la soude, de l'aluminate de soude, (NaO,Al^2O^3).

L'*oxyde de zinc*, ZnO, est également un oxyde indifférent. La formule de ces oxydes est quelquefois MO, mais plus généralement M^2O^3.

Oxydes acides. — Ces oxydes jouent constamment le rôle d'acides vis-à-vis des oxydes basiques. Tels sont : le *bioxyde d'étain* ou *acide stannique*,

SnO^2, qui forme avec la potasse du stannate de potasse, KO,SnO^2; l'*acide chromique*, CrO^3, qui forme avec la potasse du chromate neutre, KO,CrO^3, et du bichromate, $KO,2CrO^3$.

Il est à remarquer que les différents oxydes formés par un métal ont une tendance d'autant plus grande à acquérir les propriétés acides, qu'ils contiennent plus d'oxygène ; c'est ainsi que le *protoxyde de manganèse*, MnO, est basique, le *sesquioxyde*, Mn^2O^3, est indifférent, et le *tritoxyde* MnO^3, est un acide énergique.

Oxydes salins. — Ces oxydes peuvent être regardés comme le résultat de la combinaison d'un oxyde acide et d'un oxyde basique.

Tels sont : L'*oxyde magnétique de fer*,

$$Fe^3O^4 = FeO,Fe^2O^3$$

L'*oxyde salin de manganèse*,

$$Mn^3O^4 = MnO,Mn^2O^3$$

Le *minium* ou *oxyde salin de plomb*,

$$Pb^3O^4 = 2PbO,PbO^2$$

Oxydes singuliers. — Ces oxydes ne se combinent jamais ni avec les acides, ni avec les bases. Mis en présence des acides forts, ils perdent en général de l'oxygène et se transforment en oxyde basique ; tel est le *bioxyde de manganèse*,

$$MnO^2 + SO^3,HO = O + MnO,SO^3 + HO$$

En présence des bases, ils tendent à se suroxyder en donnant des oxydes acides ; tel est encore le *bioxyde de manganèse* en présence de la potasse et de l'azotate de potasse qui peut céder de l'oxygène.

$$MnO^2 + KO + O = KO,MnO^3$$

368. État naturel. — On trouve dans la nature un grand nombre d'oxydes, soit à l'état anhydre, comme les oxydes anhydres de fer, de manganèse, de cuivre, etc., soit à l'état d'hydrates, comme les hydrates de sesquioxyde de fer ou de manganèse.

369. Préparation des oxydes. — On peut employer plusieurs procédés pour préparer les oxydes métalliques.

1° Oxydation du métal. — Ce procédé direct s'emploie dans l'industrie pour la préparation de l'oxyde de zinc, ZnO, de la litharge, PbO et du minium, Pb^3O^4. On prépare de même l'oxyde noir de cuivre CuO.

2° Décomposition d'un sel par voie sèche. — On prépare un certain nombre d'oxydes par la décomposition sous l'influence de la chaleur d'un carbonate ou d'un azotate. C'est ainsi qu'on prépare la baryte anhydre BaO.

3° Décomposition d'un sel par voie humide. — On peut précipiter l'oxyde d'un sel à l'aide d'un alcali. L'oxyde se dépose généralement à l'état d'hydrate ; mais une légère élévation de température suffit pour le déshydrater : c'est par ce procédé que l'on prépare l'oxyde d'argent AgO.

POTASSE (KO,HO) — Équiv. en poids = 56

SOUDE (NaO,HO) — Équiv. en poids = 40

370. Oxydes de potassium et de sodium. — Le potassium et le sodium forment avec l'oxygène un protoxyde (KO — NaO) et un peroxyde (KO^3 — NaO^3) ; ces composés sont sans intérêt ; mais il n'en est pas de même de l'hydrate de protoxyde de potassium (KO,HO), appelé communément *hydrate de potasse* ou *potasse caustique*, et de l'hydrate de protoxyde de sodium (NaO,HO), connu sous le nom d'*hydrate de soude* ou de *soude caustique*.

371. Propriétés. — La potasse et la soude caustique sont des corps solides, blancs, fusibles au-dessous du rouge et volatils au rouge sans altération. — Elles sont caustiques, déliquescentes et solubles dans l'eau avec dégagement de chaleur.

Leur dissolution même très-étendue, verdit le sirop de violette, brunit le papier de curcuma et ramène au bleu le tournesol rougi.

Un morceau de potasse ou de soude, exposé à l'air humide, se transforme peu à peu en un liquide sirupeux ; puis, l'acide carbonique de l'air intervenant, la potasse donne un carbonate déliquescent lui-même, la soude donne un carbonate pulvérulent qui n'est pas déliquescent.

372. Préparation. — On prépare la potasse et la soude en décomposant par la chaux leur carbonate en dissolution. Il se forme un précipité de carbonate de chaux insoluble, et l'alcali reste dissous.

$$KO,CO^2 + CaO,HO = KO,HO + CaO,CO^2.$$

Potasse a la chaux. — Pour faire cette préparation, on dissout dans une bassine de fonte une partie de carbonate de potasse, par exemple, dans dix parties d'eau ; on y ajoute une partie de chaux et on fait bouillir la dissolution en remplaçant l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore, parce que la potasse en dissolution concentrée réagirait à son tour sur le carbonate de chaux et donnerait une réaction inverse de celle qu'on veut produire. L'ébullition ne doit être arrêtée que lorsque en filtrant une petite portion de la liqueur, on obtient une dissolution qui ne fait plus effervescence avec les acides.

On retire alors la bassine du feu, on laisse le liquide se clarifier par le repos, puis on le décante dans une bassine de cuivre ou d'argent, et on l'évapore rapidement. Quand la liqueur a pris une consistance sirupeuse, on la coule sur une plaque de cuivre où elle se solidifie. La masse concassée doit être enfermée dans des flacons secs, que l'on bouche immédiatement.

La potasse ainsi obtenue est la *potasse à la chaux*. Elle est généralement impure, et contient les chlorures et sulfates qui se trouvent dans le carbonate de potasse du commerce. Elle contient d'ailleurs un peu de

carbonate de potasse qui s'est produit pendant l'évaporation sous l'influence de l'acide carbonique de l'air.

POTASSE A L'ALCOOL. — On purifie la potasse à la chaux en la mettant en contact avec de l'alcool qui dissout la potasse sans dissoudre les sels. On voit au bout de quelque temps la liqueur se partager en deux couches : l'inférieure contient les sels, la supérieure est une dissolution alcoolique de potasse pure ; on décante cette dernière et on l'évapore, d'abord dans un alambic pour recueillir la plus grande partie de l'alcool, puis dans une bassine d'argent où on la chauffe jusqu'à sa température de fusion pour la couler sur une plaque d'argent. La potasse ainsi obtenue ou *potasse à l'alcool* ne peut contenir qu'une petite quantité de carbonate formé pendant l'évaporation.

On obtient de la même façon la *soude à la chaux* et la *soude à l'alcool.*

373. Usages. — La potasse et la soude sont employées dans les laboratoires comme réactifs ; par exemple, pour précipiter les oxydes insolubles.

En médecine, on utilise les propriétés caustiques de la potasse pour ronger les chairs. La potasse coulée en bâton est alors connue sous le nom de *pierre à cautère*

CHAUX (CaO)

Équiv. en poids = 28

374. Propriétés. — La chaux est une matière blanche, amorphe, très-caustique, dont la densité est 2,3. Elle est infusible et indécomposable par la chaleur. La chaux a une grande affinité pour l'eau ; quand on verse un peu d'eau sur des fragments de chaux anhydre, le liquide est d'abord absorbé, mais bientôt la chaux s'échauffe et réduit en vapeur une partie de l'eau qui avait pénétré dans ses pores ; en même temps elle se gonfle, se fendille et tombe en poussière. La chaleur, dégagée dans cette combinaison, suffit pour élever à 300° la température d'un corps plongé au milieu de la chaux. — Le produit formé est de l'hydrate de chaux, CaO,HO.

Cette chaux hydratée est appelée communément *chaux éteinte;* la chaux anhydre est désignée sous le nom de *chaux vive.* — En délayant la chaux éteinte dans une petite quantité d'eau, on obtient une bouillie blanche, qui, à cause de son aspect, est appelée *lait de chaux.* — Une très-grande quantité d'eau agitée avec de la chaux, puis laissée en repos, donne une dissolution incolore : *l'eau de chaux.*

L'eau de chaux possède une réaction alcaline, et verdit le sirop de violettes.— Elle absorbe facilement l'acide carbonique de l'air en donnant un carbonate de chaux insoluble ; aussi doit-on la conserver dans des flacons bien bouchés.

La chaux vive, exposée au contact de l'air, *se délite*, c'est-à-dire se ré-

duit peu à peu en poussière, en absorbant de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique ; elle est alors transformée en hydrate et carbonate de chaux.

375. Préparation. — Usages. — La chaux s'obtient d'ordinaire par la calcination du carbonate de chaux ; elle est employée dans les laboratoires pour la préparation de la potasse, de la soude et de l'ammoniaque ; ses applications les plus importantes, ainsi que son mode de préparation, vont être indiqués à propos des chaux et mortiers.

CHAUX — MORTIERS

376. Cuisson de la chaux. — La chaux se prépare en décomposant par la chaleur le carbonate de chaux naturel.

Fours intermittents. — Les *fours à chaux* les plus simples ont la forme



Fig. 165. — Four à chaux.

d'une cuve ovoïde (*fig.* 165), dont les parois sont formées de briques réfractaires. Ils ont 3 à 4 mètres de hauteur. Pour charger le four, on commence par établir une voûte avec de grosses pierres calcaires, puis on achève de remplir la cuve avec des morceaux de moins en moins gros,

de manière à ce que les gaz puissent toujours passer librement. On allume ensuite sous la voûte un feu de broussailles ou de tourbe, et on élève la température jusqu'au rouge. La chaleur décompose peu à peu le carbonate; cette décomposition est facilitée par le dégagement des gaz du foyer et de la vapeur d'eau, provenant des pierres que l'on a eu soin d'employer pendant qu'elles contenaient encore leur *humidité de carrière*. Quand la cuisson est achevée, on retire la chaux par des ouvertures placées à la partie inférieure du four.

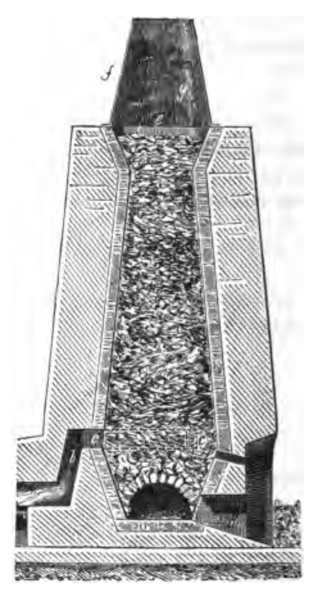


Fig. 164. — Four coulant.

FOURS COULANTS. — Ces fours *intermittents* sont aujourd'hui remplacés avantageusement par des fours à calcination continue ou *fours coulants* (*fig.* 164). Ces fours sont formés de deux cônes réunis à leur base, ils ont 8 à 10 mètres de hauteur; la chaleur est fournie par un foyer latéral, où l'on peut brûler de la houille, du bois ou de la tourbe; du côté opposé au foyer, une large ouverture sert au défournement de la chaux. Après avoir formé une voûte avec de gros morceaux de calcaire, on remplit le four avec des fragments moindres, puis on commence par faire du feu sous la voûte, afin de cuire tout le calcaire jusqu'à la hauteur du foyer; la chaleur fournie par ce dernier est la seule employée à partir de ce moment. Toutes les douze heures, on retire les pierres qui se trouvent au bas du foyer, et on en introduit de nouvelles par la partie supérieure.

377. Propriétés des chaux. — Les propriétés des chaux dépendent de la composition des calcaires qui ont servi à les préparer. On les distingue en *chaux ordinaires* ou *aériennes*, *chaux hydrauliques* et *ciments*.

CHAUX AÉRIENNES. — On appelle chaux aériennes, celles que l'on emploie dans les constructions ordinaires, par opposition aux chaux qui doivent

être employées dans les constructions hydrauliques. Elles se divisent en *chaux grasses* et *chaux maigres*.

La *chaux grasse* provient de la calcination de calcaires purs. Elle est blanche; en s'éteignant, elle produit un grand dégagement de chaleur et augmente beaucoup de volume ; on dit qu'elle *foisonne*, elle est douce et onctueuse au toucher, elle forme avec l'eau une pâte liante et grasse.

La *chaux maigre* provient de calcaires impurs, contenant un peu d'argile, de la magnésie et de l'oxyde de fer. Elle est grise; en s'éteignant elle dégage peu de chaleur, et augmente très-peu de volume; elle forme avec l'eau une pâte courte et peu liante.

Chaux hydrauliques. — On appelle chaux hydrauliques, des chaux qui font *prise* sous l'eau, c'est-à-dire se solidifient au bout de quelques jours, et acquièrent peu à peu une très-grande dureté.

Ces chaux résultent de la calcination d'un calcaire qui contient de 10 à 25 pour 100 d'argile.

Ciment. — On appelle ciment une chaux hydraulique qui, mélangée à l'eau, se solidifie en quelques instants, soit à l'air, soit sous l'eau. Le ciment peut être *gâché* et appliqué comme le plâtre.

Le ciment s'obtient par la calcination des calcaires, qui contiennent de 30 à 60 pour 100 d'argile. — On peut faire des mélanges de calcaire et d'argile, qui par la cuisson produisent de bons ciments artificiels.

Le *ciment romain* provient de calcaires qui existent en grande quantité à Boulogne-sur-Mer et à Vassy, dans la Haute-Marne. Il acquiert en se solidifiant une consistance qui est supérieure à celle des ciments artificiels.

378. Mortiers. — On appelle mortiers des substances destinées à unir entre eux les matériaux de construction; ils durcissent avec le temps et contractent une forte adhérence pour les pierres avec lesquelles ils sont en contact. On distingue les *mortiers ordinaires* et les *mortiers hydrauliques*.

Le mortier ordinaire est un mélange de chaux éteinte et de sable; il durcit lentement au contact de l'air; il sert à souder les pierres de nos maisons

Le mortier hydraulique durcit sous l'eau; il est constamment employé dans la construction des canaux, des ponts, etc. Il est formé soit par le mélange de chaux hydraulique et de sable, soit par le mélange de chaux grasse avec des matières argileuses *cuites*, telles que tuiles, poteries, briques pilées ou roches volcaniques, comme les *pouzzolanes*. C'est de cette dernière roche que se servaient les Romains pour former les ciments qui ont résisté pendant des siècles.

Bétons. — Le béton est formé par un mélange de matières hydrauliques avec des cailloux et de petites pierres anguleuses. Ce béton, fabriqué sur place et appliqué en couches successives sur un terrain humide,

s'y solidifie, et forme un sol imperméable sur lequel on peut établir des fondations. On emploie le béton pour poser les piles des ponts et pour faire de gros blocs de pierres factices employées dans la construction des digues à la mer.

279. Théorie de la solidification des chaux et des mortiers. — Les *mortiers aériens* acquièrent peu à peu une très-grande dureté, parce que l'acide carbonique de l'air transforme lentement leur chaux en carbonate insoluble qui contracte une grande adhérence pour les grains de sable, dont le rôle est ici purement physique. — La chaux employée seule ne peut servir à réunir les pierres d'un édifice, parce qu'en se solidifiant elle subit un retrait qui laisse un vide entre ses différentes parties. Le sable fait disparaître cet inconvénient et détermine une adhérence parfaite entre le mortier et les matériaux qu'il sert à réunir. Comme cette transformation ne s'effectue que dans les parties où l'air peut avoir accès, il est important que la dessication ne se fasse que très-lentement, afin que l'acide carbonique puisse agir à une plus grande profondeur et donner par suite une plus grande adhérence aux matériaux.

La solidification de la *chaux* et des *mortiers hydrauliques* est due à une cause toute différente, ainsi que l'a reconnu l'ingénieur Vicat, dont les travaux ont permis de reproduire à volonté des chaux et des mortiers remplissant les conditions nécessaires par des constructions déterminées.

L'argile très-divisée qui existe dans les chaux et les mortiers hydrauliques a été privée d'eau pendant la calcination. Au contact de l'eau et de la chaux elle tend non-seulement à s'hydrater, mais à s'emparer de la chaux pour former un silicate double d'alumine et de chaux, ou un silicate de chaux et un aluminate de chaux, composés complétement insolubles, et qui acquièrent une grande dureté.

On comprend d'après cela pourquoi on peut former des chaux hydrauliques en calcinant un mélange intime d'argile et de calcaire (par exemple d'argile de Vanves et de craie de Meudon), ou encore en mêlant intimement de la chaux grasse avec des argiles cuites ou des roches volcaniques bien pulvérisées.

BARYTE (BaO)

280. La baryte anhydre est une matière d'un blanc grisâtre, d'une saveur très-caustique. — Sa densité est de beaucoup supérieure à celle de toutes les matières terreuses ; de là le poids considérable de tous les composés barytiques. — Elle est infusible et fixe aux températures de nos fourneaux.

La baryte a une grande affinité pour l'eau ; quelques gouttes de ce liquide projetées sur des morceaux de baryte produisent une élévation de

température considérable; une partie de l'eau est vaporisée avec un sifflement aigu. — L'acide sulfurique concentré se combine avec la baryte en dégageant assez de chaleur pour porter la masse à l'incandescence. La baryte anhydre doit être conservée dans des flacons bien bouchés; à l'air humide, elle tombe en poussière en absorbant peu à peu la vapeur d'eau.

La baryte forme avec l'eau un hydrate très-soluble à chaud, et qui par refroidissement cristallise avec 10 équivalents d'eau : $BaO+10HO$.

Cet hydrate chauffé perd 9 équivalents d'eau, et donne BaO, HO indécomposable par la chaleur.

Pour *préparer* la baryte anhydre on calcine au rouge l'azotate de baryte dans une cornue de porcelaine; l'acide azotique se décompose en oxygène et acide hypoazotique qui se dégagent; la baryte reste dans la cornue sous forme de masse boursouflée et poreuse qu'on retire en brisant la cornue.

281. Bioxyde de baryum. — La baryte anhydre, BaO, chauffée à 400° dans un tube de verre, absorbe de l'oxygène et se transforme en bioxyde BaO^2. — Ce corps conserve l'aspect de la baryte; chauffé au rouge vif, il cède la moitié de son oxygène. Cette propriété a, comme nous l'avons dit (**29**), été utilisée par M. Boussingault pour la préparation de l'oxygène.

Le bioxyde de baryum sert encore à la préparation de l'eau oxygénée et de l'oxygène ozonisé (**42**).

ALUMINE (Al^2O^3)

282. Propriétés. — L'alumine calcinée, obtenue en chauffant au rouge l'alun ammoniacal, est une matière blanche, pulvérente, sans odeur ni saveur, et ne fondant qu'au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. Elle est insoluble dans l'eau et ne se dissout que difficilement dans les acides. L'alumine obtenue en précipitant la dissolution d'un sel d'alumine par l'ammoniaque est dans un état moléculaire différent, elle se présente sous forme de gelée translucide, soluble dans les acides vis-à-vis desquels elle joue le rôle de base, et dans les alcalis avec lesquels elle se conduit comme un acide; c'est le type *des oxydes indifférents.*

L'alumine en gelée se combine facilement avec les matières colorantes et forme avec elles des composés insolubles, connus en teinture sous le nom de *laques.*

283. État naturel. — L'alumine existe dans la nature à l'état cristallin, sous forme de *rhomboèdres.* Elle constitue alors des pierres précieuses auxquelles on donne différents noms : on l'appelle *corindon* quand elle est pure et incolore; *rubis* quand elle est colorée en rouge ; *topaze*

orientale quand elle est colorée en jaune; *saphir oriental* quand sa teinte est bleue.

L'*émeri* est de l'alumine souillée d'oxyde de fer, qu'on emploie à cause de sa grande dureté pour polir les corps durs, comme les glaces et l'acier.

L'alumine est la base de toutes les argiles, qui ne sont que des silicates d'alumine hydratés et mélangés de matières étrangères.

OXYDE DE ZINC (ZnO)

384. Propriétés. — L'oxyde de zinc, appelé autrefois *fleur de zinc* ou *pompholix*, ou *lana philosophica*, est un corps blanc, pulvérulent, infusible et fixe.

Le charbon le réduit au rouge blanc en donnant de la vapeur de zinc et de l'oxyde de carbone.

Combiné aux acides, il forme des sels isophormes des sels de magnésie. — Précipité par la potasse, il se dissout dans un excès de réactif, et joue alors le rôle d'acide vis-à-vis de l'alcali; c'est donc un oxyde *indifférent*.

385. Préparation. — Usages. — On prépare l'oxyde de zinc par la combustion au contact de l'air du zinc chauffé à la température d'ébullition. On peut encore l'obtenir par la calcination du carbonate ou de l'azotate de zinc.

L'oxyde de zinc est employé dans la peinture à l'huile; il est alors connu sous le nom de *blanc de zinc*. Il présente sur la *céruse* ou *blanc de plomb* l'avantage de ne pas noircir sous l'influence des émanations sulfureuses, ce qui tient à ce que le sulfure de zinc est blanc, tandis que le sulfure de plomb est noir. De plus, il n'est pas nuisible aux ouvriers qui l'emploient, tandis que la céruse occasionne des coliques dites *coliques de plomb*.

La peinture au blanc de zinc, très-bonne pour la décoration du bois, des pierres ou des métaux, dans l'intérieur des bâtiments, ne résiste pas aussi bien que la céruse aux intempéries de l'air.

L'oxyde de zinc, délayé dans le chlorure de zinc additionné d'un peu de carbonate de soude, donne un oxychlorure blanc qui couvre autant que la céruse et qui est employé dans la peinture du bois et des toiles

OXYDES DE PLOMB

386. Composition. — Le plomb forme avec l'oxygène trois oxydes importants :

Le protoxyde. . .	PbO	appelé, suivant son aspect, *litharge* ou *massicot*.
Le bioxyde. . . .	PbO^2	appelé oxyde *puce* ou acide plombique.
L'oxyde salin. . .	Pb^3O^4	connu sous le nom de *minium*.

Il existe encore un sous-oxyde Pb^2O, mais qui n'a pas d'importance.

287. Protoxyde de plomb (PbO). Le protoxyde de plomb obtenu soit par la calcination d'un sel de plomb (azotate ou carbonate), soit par l'oxydation directe du plomb fondu à une température inférieure au rouge, se présente sous forme de poudre jaune très-lourde, qu'on appelle *massicot*. — Cet oxyde fond au rouge et donne en se refroidissant des écailles cristallines dont la couleur varie du jaune au rouge, suivant la rapidité du refroidissement; c'est la *litharge*. Ce corps se produit en grand dans la coupellation du plomb argentifère (**288**).

Le protoxyde de plomb se combine facilement avec les acides pour former des sels; chauffé dans un creuset de terre, il le perce en s'unissant à la silice et à l'alumine. — L'oxyde de plomb est soluble dans les alcalis; il est également soluble, quoique en très-petite quantité, dans l'eau *pure*.

Le charbon et l'hydrogène réduisent facilement l'oxyde de plomb.

Usages. — Le *massicot* n'est utilisé que pour la préparation du minium.

La *litharge* sert à préparer les sels de plomb; elle est la base des emplâtres employés en pharmacie. Elle sert à rendre l'huile de lin plus siccative. On l'utilise pour produire plusieurs belles couleurs jaunes, (*jaune minéral*, *jaune de Turner*, *jaune de Cassel*, *jaune de Paris*) qui sont en général des oxychlorures de plomb dont la composition varie avec le procédé de fabrication.

288. Minium ($Pb^3O^4 = 2PbO,PbO^2$). — Le minium résulte de l'oxydation du *massicot* à une température peu élevée (300° environ). C'est une poudre lourde et d'un rouge orangé.

Le minium sert à colorer les papiers de tenture et la cire à cacheter; il est surtout employé dans la fabrication du cristal, verre auquel il communique beaucoup de fusibilité et une grande puissance réfringente. On ne peut pas le remplacer pour cet usage par la litharge, qui serait trop facilement ramenée à l'état métallique par des traces de matières organiques.

On l'emploie encore pour former le vernis des poteries; mêlé avec du bioxyde d'étain, il forme l'émail des faïences. Délayé avec un peu d'huile et de la céruse, il donne un mastic rouge employé pour luter les joints dans les pompes, les chaudières à vapeur, etc.

289. Bioxyde de plomb (PbO^2). — Ce corps, appelé souvent *oxyde puce* à cause de sa couleur, s'obtient en chauffant le minium avec de l'acide azotique étendu, qui dissout le protoxyde contenu dans le minium et laisse le bioxyde sous forme de poussière brune. Cet oxyde est facilement décomposé par la chaleur; c'est un oxydant énergique.

Il ne se combine pas avec les acides, mais il se dissout dans les alcalis, avec lesquels il produit des sels cristallisés; de là son nom d'*acide plombique*.

CHAPITRE VI

SULFURES MÉTALLIQUES. — SULFURE DE POTASSIUM. — SULFURE D'AMMONIUM.

SULFURES MÉTALLIQUES

390. Propriétés physiques. — Les sulfures sont des corps solides généralement inodores. La plupart sont opaques, cassants, doués de l'éclat métallique et assez bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Quelques-uns cependant, comme le sulfure de zinc (blende) et le sulfure de mercure (cinabre), sont translucides, dénués de l'éclat métallique et mauvais conducteurs.

Un grand nombre de sulfures sont fusibles, quelques-uns même sont volatils, comme le sulfure d'arsenic et le sulfure de mercure.

Les sulfures sont insolubles dans l'eau, à l'exception des sulfures des métaux alcalins et alcalino-terreux.

Ils sont généralement colorés : le sulfure de zinc est blanc, le sulfure de cadmium est jaune, les sulfures de plomb, de cuivre, etc., sont noirs. La couleur des sulfures varie quelquefois avec leur état moléculaire : ainsi, le sulfure d'antimoine naturel est gris métallique, tandis que le sulfure obtenu par l'action de l'acide sulfhydrique sur les sels d'antimoine est rouge orangé. Le sulfure de mercure obtenu par voie sèche est rouge comme le sulfure naturel; il est noir quand on l'obtient par voie humide.

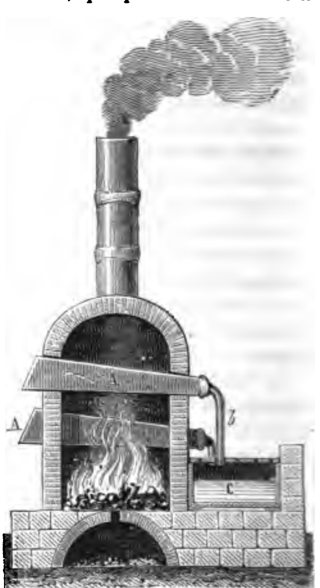


Fig. 165.
Extraction du soufre des pyrites.

391. Propriétés chimiques. — La chaleur agit sur les sulfures comme sur les oxydes correspondants. Les seuls sulfures réductibles sont ceux dont les oxydes sont eux-mêmes réductibles. Elle ramène d'ailleurs les polysulfures à un degré moindre de sulfuration. On utilise cette pro-

priété pour extraire le soufre de la pyrite; la réaction peut s'exprimer par la formule :

$$3FeS^2 = 2S + Fe^3S^4.$$

La pyrite est placée dans des cornues de grès de forme conique (*fig.* 165), placées transversalement au nombre de 12 ou 24, dans un fourneau de galère. L'une des extrémités de la cornue porte un tube à dégagement qui conduit le soufre dans un récipient en fonte.

392. Action des métalloïdes. — Les métalloïdes décomposent les sulfures pour se combiner soit avec le soufre seulement, soit à la fois avec le soufre et avec le métal.

1° Corps agissant sur le soufre et sur le métal.

Oxygène sec. L'oxygène tend à transformer les sulfures en sulfates quand on opère à une température à laquelle ces sulfates ne sont pas décomposables. C'est ce qui se produit à toute température avec les sulfures alcalins et alcalino-terreux, et à une température peu élevée avec les sulfures de plomb et d'argent.

$$MS + 4O = MO\ SO^3$$

Si le sulfure est très-divisé, l'oxydation se fait avec chaleur et lumière. C'est ce qui arrive quand on projette dans l'air le sulfure de potassium (*pyrophore de Gay-Lussac*), obtenu en réduisant dans une cornue de grès 2 parties de sulfate de potasse par 1 partie de noir de fumée.

L'oxygène donne des oxydes et de l'acide sulfureux quand on opère à une température où l'oxyde est stable, mais où le sulfate serait décomposé; c'est ce qui arrive pour le zinc et le cuivre :

$$MS + 3O = MO + SO^2$$

Si enfin on opère à une température où l'oxyde lui-même ne peut exister, on obtient le métal et de l'acide sulfureux. C'est ainsi qu'on extrait le mercure par le grillage du sulfure de mercure :

$$MS + 2O = M + SO^2$$

Oxygène humide. L'oxygène humide réagit plus facilement que l'oxygène sec. Ainsi, le sulfure de fer, qui se trouve très-divisé au milieu des lignites ou de la houille, s'oxyde rapidement à l'air en dégageant beaucoup de chaleur.

Chlore. Le chlore tend à produire un chlorure métallique et du chlorure de soufre :

$$MS + 2Cl = MCl + SCl$$

2° Corps agissant sur le soufre seul. — Les principaux corps qui décomposent les sulfures, pour se combiner avec le soufre, sont l'hydrogène, le carbone et les métaux.

Hydrogène. L'hydrogène réduit quelques sulfures, il donne de l'acide sulfhydrique et met le métal en liberté. On peut facilement réduire de cette façon le sulfure de mercure et le sulfure d'antimoine.

Carbone. Le charbon tend à former du sulfure de carbone en mettant le métal en liberté.

Métaux. Les métaux peuvent décomposer les sulfures des métaux moins sulfurables. Ainsi, le fer décompose le sulfure de plomb en donnant du plomb métallique et du sulfure de fer.

On a rangé les sulfures les plus communs dans un ordre tel que le métal de chacun d'eux puisse déplacer celui des sulfures suivants :

Sulfure de cuivre,	Sulfure de zinc.
— de fer,	— de plomb,
— d'étain.	— d'argent.

393. Classification. — Les sulfures peuvent être partagés en classes analogues à celles des oxydes.

Les sulfures des métaux de la première section sont en général basiques. Les sulfures acides sont ceux des métaux dont les oxydes sont eux-mêmes des acides : tels sont les sulfures d'or, de platine, d'antimoine.

Il existe enfin des sulfures singuliers, comme le bisulfure de fer; et des sulfures salins, comme le sulfure de fer, $Fe^3S^4 = FeS, Fe^2S^3$.

394. État naturel. — Presque tous les métaux se rencontrent dans la nature à l'état de sulfures; aussi les alchimistes appelaient-ils le soufre, le grand minéralisateur des métaux.

395. Préparation. — On peut préparer les sulfures par divers procédés :

1° *Par sulfuration directe.* On peut ainsi former les sulfures de fer, de cuivre et de mercure.

2° *Par la décomposition des sulfates à l'aide du charbon.* On prépare ainsi les monosulfures de potassium, de sodium et de barium.

$$BaOSO^3 + 4C = 4CO + BaS.$$

3° *Par l'action de l'acide sulfhydrique ou des sulfures alcalins sur les sels en dissolution dans l'eau.* L'acide sulfhydrique donne des sulfures quand on le verse dans les sels d'or, de platine, d'étain, de mercure, etc.;

$$HgO,AzO^5 + HS = HgS + AzO^5,HO.$$

les sulfures alcalins sont employés pour préparer les sulfures de fer et de zinc.

$$ZnO,SO^3 + AzH^4S = ZnS + AzH^4O,SO^3.$$

SULFURES DE POTASSIUM

396. Composition. — Ils sont au nombre de cinq, représentés par les formules suivantes.

Protosulfure de potassium . . . . KS
Bisulfure . . . . KS^2

Trisulfure.	KS^3
Tétrasulfure	KS^4
Pentasulfure.	KS^5

397. Protosulfure. — Pour l'obtenir pur, on prend une dissolution de potasse caustique dont on fait deux parts égales. On sature l'une par un courant d'acide sulfhydrique, et on y ajoute ensuite l'autre dissolution. Il s'est produit, sous l'influence de l'acide sulfhydrique, du sulfhydrate de sulfure de potassium :

$$(KO,HO)+2HS=KS,HS+2HO.$$

La potasse ajoutée ensuite a ramené le sulfhydrate à l'état de protosulfure :

$$KS,HS+KO,HO=2KS+2HO$$

Cette dissolution est incolore, sa saveur est alcaline. Exposée à l'air, elle en absorbe peu à peu l'oxygène, et se colore en jaune par suite de la formation de potasse et de sulfures plus sulfurés. Elle joue le rôle de sulfobase, et dissout les sulfures acides, tels que les sulfures d'or, d'étain et d'antimoine, avec lesquels elle forme des sulfosels solubles et cristallisables.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE OU SULFURE D'AMMONIUM ($AzH^3,HS=AzH^4S$)

398. Composition et propriétés. — L'ammoniaque forme avec l'acide sulfhydrique, un premier composé $AzH^3,HS=AzH^4S$, sulfure d'ammonium, analogue au sulfure de potassium KS. Avec une quantité double d'acide sulfhydrique, elle forme un sulfhydrate de sulfure

$$AzH^3,2HS=AzH^4S,HS$$

analogue au sulfhydrate de sulfure de potassium KS,HS.

Le sulfure d'ammonium versé dans une dissolution saline, donne une double décomposition toutes les fois qu'il peut se produire un composé insoluble.

399. Applications. — Le sulfhydrate d'ammoniaque est employé pour précipiter de leurs dissolutions salines les métaux de la troisième section qui ne précipitent pas l'acide sulfhydrique. La couleur du précipité suffit quelquefois pour faire reconnaître la base du sel.

NATURE DU SEL.	COULEUR DU PRÉCIPITÉ
Sels de zinc	Blanc.
— de manganèse.	Rose.
— de fer.	Noir.
— de nickel..	Id.
— de cobalt..	Id.

Le sulfhydrate d'ammoniaque jouant le rôle de sulfure basique, sert aussi pour séparer les sulfures acides des sulfures neutres. Ainsi, il dissout les sulfures d'or, de platine, d'étain et d'antimoine, et permet ainsi de les séparer des sulfures de cuivre, de mercure ou de plomb.

CHAPITRE VII

CHLORURES MÉTALLIQUES. — CHLORURE DE POTASSIUM. — CHLORURE DE SODIUM. SEL AMMONIAC. — CHLORURE D'ÉTAIN. — CHLORURE DE MERCURE.

CHLORURES

400. Propriétés physiques. — La plupart des chlorures sont solides à la température ordinaire; cependant il y en a de liquides, comme le bichlorure d'étain.

Presque tous les chlorures sont volatils, et quand un métal donne naissance à plusieurs chlorures, le composé qui contient le plus de chlore est celui qui se réduit le plus facilement en vapeurs. C'est ainsi que le bichlorure d'étain est plus volatil que le protochlorure.

Presque tous les chlorures sont solubles dans l'eau. Il n'y a d'exception que pour le chlorure d'argent, le sous-chlorure de cuivre et le sous-chlorure de mercure qui sont insolubles; le chlorure de plomb est peu soluble.

401. Propriétés chimiques. — La *chaleur* décompose les chlorures d'or, de platine et des métaux analogues.

La *lumière* attaque le chlorure d'argent, lui enlève une partie de son chlore, et donne un corps insoluble dans l'ammoniaque et les hyposulfites. Cette réaction est utilisée en photographie.

L'*électricité* peut décomposer tous les chlorures; plusieurs métaux, tels que le barium, le calcium et le strontium n'ont encore été obtenus que par l'action de la pile sur leurs chlorures maintenus en fusion.

402. Action des métalloïdes et des métaux. — Ces divers corps peuvent décomposer les chlorures, en agissant soit sur le métal seul, soit sur le chlore seul, soit enfin à la fois sur le chlore et le métal.

1° SUR LE MÉTAL SEUL. — L'*oxygène* agit sur un certain nombre de chlorures, mais il ne décompose pas les chlorures des métaux de la première section qui sont très-stables, il ne décompose pas non plus les chlorures des métaux de la dernière section, parce que ces métaux ont peu d'affinité pour l'oxygène

2° Sur le chlore seul. — L'*hydrogène* et les *métaux* décomposent un certain nombre de chlorures pour s'emparer du chlore :

L'*hydrogène* réduit facilement les chlorures des métaux des quatre dernières sections; le métal reste libre et il se dégage de l'acide chlorhydrique. Pour répéter l'expérience, on chauffe légèrement le chlorure d'argent dans l'appareil représenté (*fig.* 166), les fumées d'acide chlorhydrique apparaissent bientôt à l'extrémité du tube.

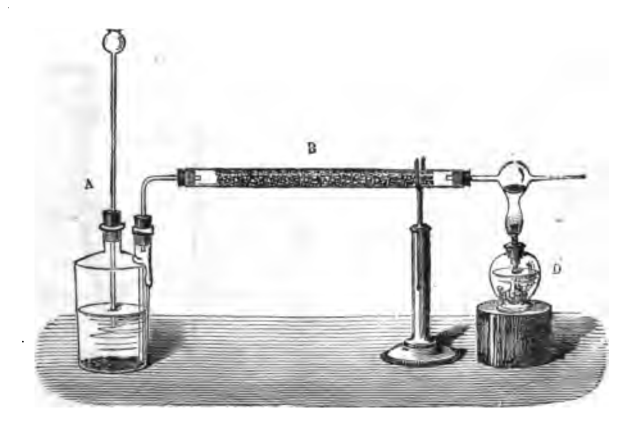


Fig. 166. — Réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène.

Les *métaux* d'une section réduisent en général les chlorures des métaux des sections supérieures. C'est ainsi que M. Wöhler a préparé pour la première fois l'aluminium et les autres métaux analogues, en faisant réagir le potassium sur leur chlorure.

3° Sur le chlore et le métal. — Le soufre, et le phosphore, décomposent un certain nombre de chlorures des quatre dernières sections, en donnant des chlorures de soufre ou de phosphore, en même temps que des sulfures, ou phosphures métalliques.

403. Classification. — On peut diviser les chlorures en chlorures *basiques*, chlorures *indifférents*, chlorures *acides* et chlorures *salins;* on ne connaît pas de chlorures *singuliers :*

Les chlorures alcalins jouent toujours le rôle de chlorures basiques.

Les chlorures acides sont formés par les métaux qui donnent avec l'oxygène des oxydes acides : tels sont les chlorures d'étain, d'antimoine, d'or et de platine.

404. État naturel. Préparation. — Certains chlorures existent

dans la nature, tels sont le chlorure d'argent, le chlorure de sodium (sel gemme), le chlorure de magnésium.

On peut préparer les chlorures par l'un des procédés suivants :

1° *Par l'action directe du chlore.* On prépare de cette manière les chlorures volatils, tels que le bichlorure d'étain ou le sesquichlorure de

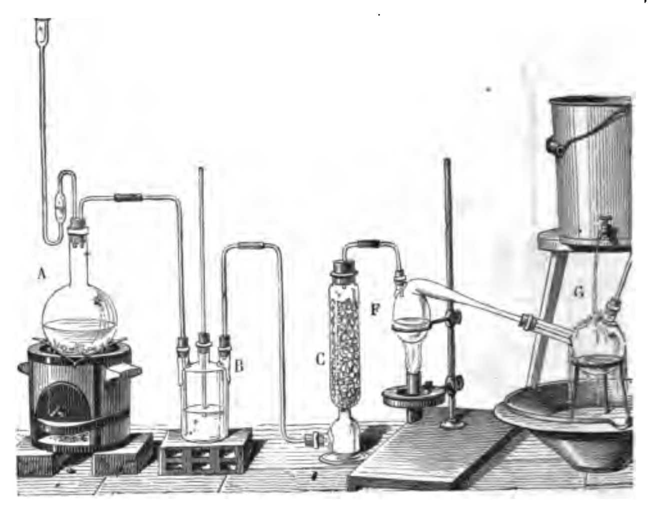


Fig. 167. — Préparation du bichlorure d'étain.

fer. Le métal est chauffé dans une cornue tubulée (*fig.* 167) où arrive un courant de chlore sec. Le chlorure produit se condense dans un ballon refroidi.

On peut rattacher à l'action du chlore celle de l'eau régale, qui agit comme source du chlore.

2° *Par l'action simultanée du chlore et du charbon.* C'est en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange d'alumine et de charbon chauffé au rouge dans un tube de porcelaine (*fig.* 144) ou dans une cornue de grès, qu'on prépare le chlorure d'aluminium et ses analogues.

$$Al^2O^3 + 3C + 3Cl = Al^2Cl^3 + 3CO$$

3° *Par l'action de l'acide chlorhydrique* sur le métal, l'oxyde, le sulfure ou le carbonate. Le plus grand nombre des chlorures ordinaires peuvent être obtenus de cette manière.

CHLORURE DE POTASSIUM (KCl)

Équiv. en poids = 74,5

405. Propriétés. — Le chlorure de potassium cristallise anhydre, en cubes incolores et transparents. Il fond au rouge et se volatilise au rouge blanc.

Il se dissout dans trois fois son poids d'eau à 15°, et dans moins d'une fois son poids d'eau bouillante.

Traité par l'acide sulfurique, il donne du sulfate de potasse et de l'acide chlorhydrique.

406. État naturel. — Extraction. — On trouve depuis quelques années le chlorure de potassium à l'état pur et à l'état de chlorure double de potassium et de magnésium, avec du sel marin et du sulfate de chaux dans les mines de Stassfurt en Prusse.

La masse saline pulvérisée est dissoute dans de grandes cuves en fonte, chauffées par de la vapeur d'eau. Quand toutes les matières solubles sont dissoutes, on laisse reposer, puis on décante et on fait cristalliser. Le chlorure de potassium cristallise, entraînant avec lui un peu de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium. On le débarrasse du chlorure de magnésium par des lavages à l'eau froide.

On retire encore du chlorure de potassium dans certaines opérations industrielles, telles que le raffinage des cendres de varechs, le traitement des vinasses de betteraves, et celui des eaux mères des marais salants.

407. Applications. — C'est à l'aide du chlorure de potassium que l'on obtient presque tout le chlorate de potasse du commerce; c'est encore par lui que les azotates de soude, de chaux et de magnésie qu'on trouve dans la nature, peuvent être transformés en azotate de potasse, destiné à la fabrication de la poudre. Il sert enfin à préparer le sulfate de potasse.

CLHORURE DE SODIUM (NaCl)

408. Propriétés. — Le chlorure de sodium ou *sel marin* est solide, blanc, d'une saveur salée caractéristique. Sa solubilité dans l'eau varie peu avec la température · 100 grammes d'eau dissolvent 36gr de sel à la température de 18°, et 40gr,4 à la température de 109°. — Ce sel est déliquescent dans l'air très-humide.

Une dissolution saturée de sel marin donne par évaporation des cristaux cubiques qui s'accolent fréquemment, de manière à former de petites

pyramides (*fig.* 168) quadrangulaires creuses dont les parois sont formées par une série de gradins.

Les cristaux de sel marin sont anhydres, mais ils retiennent d'ordinaire un peu de liquide interposé entre leurs lamelles, c'est ce qui fait qu'ils décrépitent quand on les projette sur des charbons incandescents.

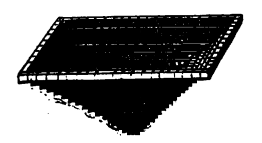


Fig. 168.
Trémie de sel marin.

Le chlorure de sodium fond au rouge et se vaporise ensuite si on continue à élever la température.

409. État naturel. — Le chlorure de sodium est très-abondant dans la nature; il existe à l'état solide en masses considérables dans l'intérieur de la terre, comme à Vieliczka en Pologne, à Cardona en Espagne, et dans le Nord-Est de la France; il est alors connu sous le nom de *sel gemme*. — Il se trouve à l'état de dissolution dans les eaux de la mer et dans un très-grand nombre de sources, dites sources salées, dont les eaux ont traversé des terrains salifères.

410. Extraction. — On se procure le chlorure de sodium soit en exploitant les mines de sel gemme, soit en déterminant l'évaporation des eaux de la mer ou des sources salées.

1° Sel gemme. — Quand le sel gemme forme des masses compactes et pures, on l'exploite, soit à ciel ouvert, soit à l'aide de galeries souterraines. C'est le procédé suivi à Vieliczka, par exemple. Les blocs de sels extraits de la mine sont pulvérisés sous des meules et livrés au commerce.

Quand le sel gemme est mêlé de matières étrangères, comme dans les mines de la Souabe, de la Bavière et du Wurtemberg, il faut le dissoudre dans l'eau et évaporer sa dissolution. Pour cela, on creuse un trou de sonde qui descend jusqu'au milieu de la mine, et dans l'axe de ce puits on place un long tube percé d'ouvertures à son extrémité inférieure. On fait ensuite arriver l'eau de sources voisines dans la partie annulaire qui reste entre le tube et le trou de sonde. Cette eau dissout le sel gemme et donne une liqueur dont les parties inférieures saturées pénètrent dans le tube central et s'y élèvent à une hauteur qui, à raison de leur densité, est un peu moindre que la hauteur extérieure. Des pompes aspirantes amènent cette dissolution dans des bassins, d'où elle passera dans les chaudières d'évaporation. Comme la liqueur contient environ 27 pour 100 de sel, on peut, sans trop de frais, employer la chaleur pour cette dernière opération. Le sel ainsi obtenu est très-pur.

2° Sources salées. — Il existe en Allemagne un très-grand nombre de sources salées dont les eaux renferment en général trop peu de sel pour qu'on puisse immédiatement les évaporer avec avantage au moyen de la chaleur. On les soumet à une évaporation spontanée en les faisant tomber

sur des fagots d'épines disposés en forme de murailles très-hautes, placées sous des hangars (*fig.* 169) ouverts de tous côtés et connus sous le nom de ***bâtiments de graduation***.

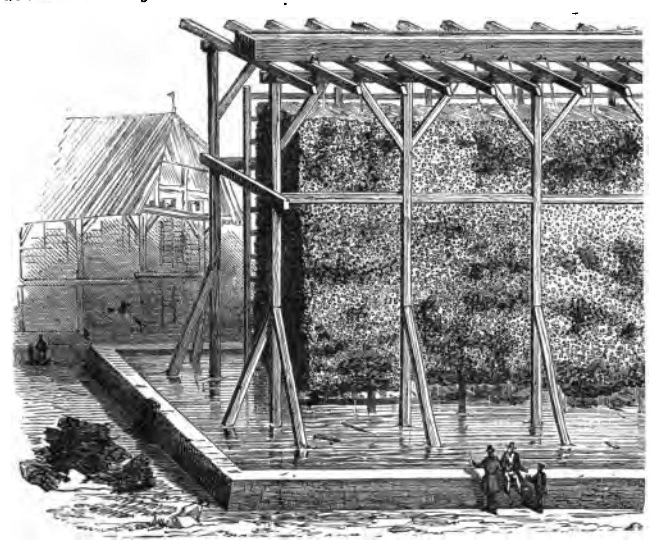


Fig. 169. — Bâtiments de graduation.

Ces murailles, qui ont de 400 à 500 mètres de longueur, sur une largeur de 2 à 3 mètres et une hauteur de 15 mètres, sont exposées perpendiculairement au vent dominant de la contrée ; elles portent à leur partie supérieure un canal d'où l'eau s'écoule par un grand nombre de rigoles ; cette eau se divise en traversant les fagots, et présente ainsi une très-grande surface à l'évaporation. Elle arrive déjà plus concentrée dans le réservoir inférieur, d'où on l'élève de nouveau dans les bassins supérieurs pour la faire repasser une seconde, puis une troisième fois sur les fagots, jusqu'à ce qu'elle marque 25° Baumé. — Les eaux ainsi évaporées contiennent outre le sel marin, du sulfate de chaux, du sulfate de soude et du chlorure de magnésium.

Schlotage. — Dès qu'on commence à les concentrer davantage à l'aide de la chaleur, elles donnent un précipité de sulfate double de chaux et de soude appelé ***schlot***, qu'on enlève avec des râteaux.

Salinage. — Quand la concentration devient suffisante, le sel marin se dépose à son tour ; on le retire au fur et à mesure, et on le fait égoutter dans des trémies, pour le porter ensuite aux séchoirs.

Les eaux mères retiennent encore beaucoup de chlorure de sodium mêlé de chlorure de magnésium. — En précipitant la magnésie par la chaux, on aurait pu obtenir une plus grande quantité de sel pur

3° MARAIS SALANTS. — L'eau de mer contient en moyenne :

Chlorure de sodium..........	2,60
— de potassium.........	0,06
— de magnésium	0,35
Sulfate de magnésie..........	0,60
— de chaux............	0,01
Carbonate de magnésie et de chaux...	0,02
Eau....................	96,36
	1000,00

Pour extraire le chlorure de sodium de cette eau, on la fait arriver, soit par une pente convenable, soit en profitant des marées, dans un grand réservoir où se déposent les matières étrangères tenues en suspension ; l'eau se répand ensuite dans une série de bassins peu profonds et rendus imperméables par une couche d'argile. Ces bassins sont divisés en une série de compartiments qui communiquent entre eux, et dans lesquels l'évaporation se fait rapidement.

L'eau abandonne dans les premiers bassins du sulfate et du carbonate de chaux ; puis elle se rend dans un réservoir d'où on l'extrait à l'aide de pompes pour la porter dans d'autres bassins où elle se conce· re, pour cristalliser enfin dans les derniers compartiments, appelés *tables salantes*.

Le sel est réuni en pyramides quadrangulaires pour qu'il puisse s'égoutter; le chlorure de magnésium déliquescent est peu à peu entraîné, le sel qui reste est assez pur pour être livré au commerce.

411. Eaux mères des marais salants. — Procédé Balard. — On rejetait autrefois les eaux mères des marais salants lorsqu'elles commençaient à déposer du sulfate de magnésie avec le sel marin ; on perdait de cette façon une grande quantité de sel marin ainsi que tout l'acide sulfurique et les sels de potasse contenus dans ces eaux mères. M. Balard a réussi à rendre pratique des procédés, qui, successivement perfectionnés, permettent aujourd'hui d'extraire tout l'acide sulfurique des eaux mères à l'état de sulfate de soude, et toute la potasse à l'état de chlorure de potassium. Nous indiquerons rapidement la marche de cette nouvelle exploitation.

Le principe repose sur ce que le sulfate de soude étant très-peu soluble à une température basse, on obtient, quand on refroidit convenablement un mélange de sulfate de magnésie et de chlorure de sodium, une double décomposition donnant du chlorure de magnésium et du sulfate de soude qui se dépose.

$$MgO\,SO^3 + NaCl = MgCl + NaO,SO^3$$

L'eau contient alors, outre le chlorure de magnésium, du chlorure de sodium et du chlorure de potassium, qu'on peut extraire en profitant de la différence de leur solubilité à chaud et à froid. On peut, dans cette exploitation, soit utiliser les variations naturelles de température qui se produisent en été et en hiver, soit avoir recours à un refroidissement artificiel. Nous ne décrirons ici que la marche de ce dernier procédé, qui d'ici peu sera probablement le seul employé.

Les eaux de la mer, évaporées sur le sol jusqu'à 28° Baumé, ont déposé les quatre cinquièmes du sel marin qu'elles contenaient; on les amène alors dans de grands réversoirs profonds, d'où on les prend au fur et à mesure pour les refroidir à — 18°, à l'aide d'appareils réfrigérants analogues à l'appareil à glace de M. Carré A cette température, presque tout l'acide sulfurique des eaux se dépose à l'état du sulfate de soude qu'on égoutte et qu'on sèche.

Au sortir du réfrigérant, l'eau mère est amenée à l'ébullition dans des chaudières où elle donne du sel marin très-fin. On la fait couler ensuite sur des surfaces rendues imperméables, et sur lesquelles elle abandonne, en se refroidissant, la totalité de sa potasse sous forme de chlorure double de potassium et de magnésium qui, lavé avec moitié de son poids d'eau froide, laisse le chlorure de potassium presque pur.

Les eaux mères qui ont ainsi déposé leur potasse peuvent être rejetées.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE ($AzH^3,HCl = AzH^4Cl$)

Équiv. en poids = 43,5

412. Le chlorhydrate d'ammoniaque ou *sel ammoniac* est incolore et sans odeur; il a une saveur salée, piquante. Il est très-soluble dans l'eau, surtout à chaud, et cristallise en octaèdres groupés en longues aiguilles réunies sous la forme de barbes de plume. Chauffé, il se volatilise sans fondre.

Préparation. — 1° On a longtemps retiré le sel ammoniac de l'Égypte, où on l'extrait de la fiente des chameaux qui renferme ce sel tout formé La fiente desséchée et brûlée donne une fumée épaisse contenant une grande quantité de sel ammoniac qui se condense avec la suie. Cette suie, recueillie et distillée dans de grands ballons de verre, produit le sel ammoniac du commerce.

2° On prépare aujourd'hui le sel ammoniac en chauffant avec du sel marin le sulfate d'ammoniaque obtenu dans l'épuration du gaz de l'éclairage (**122**). Il se forme du sulfate de soude, et le sel ammoniac se sublime :

$$AzH^3,HO,SO^3 + NaCl = NaO,SO^3 + AzH^3,HCl$$

Le sel ammoniac est employé dans les laboratoires pour la préparation du gaz ammoniac. Dans l'industrie, il sert à *décaper* les métaux, dont il transforme les oxydes en chlorures volatils.

413. Analogie des composés ammoniacaux et des composés correspondants de la potasse —Le gaz ammoniac forme avec les hydracides et avec les oxacides hydratés des sels qui sont isomorphes des composés correspondants formés par la potasse.

La constitution de ces corps paraît cependant très-différente de celle des sels de potasse.—Ainsi, tandis que la potasse, en s'unissant à l'acide chlorhydrique, donne naissance à un chlorure avec production d'eau, le gaz ammoniac s'unit à cet acide sans élimination d'aucune substance :

$$KO + HCl = KCl + HO$$
$$AzH^3 + HCl = AzH^3,HCl$$

De même, tandis que la potasse s'unit à l'acide sulfurique hydraté en donnant un sulfate et de l'eau, le gaz ammoniac s'unit à l'acide sans lui faire rien perdre.

$$KO + SO^3,HO = KO,SO^3 + HO$$
$$AzH^3 + SO^3,HO = AzH^3HO,SO^3$$

L'isomorphisme de ces corps, l'analogie complète de leurs propriétés chimiques, rendaient trop frappante cette exception à la loi d'analogie de composition des corps isomorphes pour qu'on n'ait pas cherché à s'en rendre compte. Cette anomalie disparaît complétement si on admet avec Ampère que, dans les sels ammoniacaux, il entre non pas de l'ammoniac AzH^3, mais le composé AzH^4, jouant le rôle de métal semblable au potassium. Le chlorhydrate d'ammoniaque, AzH^3,HCl, devient alors du chlorure d'ammonium, AzH^4Cl, dont l'isomorphisme avec le chlorure de potassium n'a plus rien que de très-naturel. Le sulfate d'ammoniaque, AzH^3,HO,SO^3 devient du sulfate d'oxyde d'ammonium, AzH^4O,SO^3, analogue au sulfate d'oxyde de potassium.

L'ammonium n'a pas encore été isolé, mais on a préparé son amalgame. En mettant une dissolution de chlorure d'ammonium en présence d'un amalgame de sodium, on voit le mercure gonfler rapidement en prenant la consistance du beurre. Il s'est formé du chlorure de sodium et de l'amalgame d'ammonium. — Cet amalgame, abandonné à lui-même, se décompose peu à peu en hydrogène et en gaz ammoniac qui se dégagent.

L'existence d'un *métal* composé n'a rien d'extraordinaire, car nous avons vu un autre corps composé, le cyanogène, C^2Az, jouer le rôle d'un métalloïde.

BICHLORURE D'ÉTAIN

414. Bichlorure d'étain. — Le bichlorure d'étain, ou *liqueur fumante de Libavius*, est un liquide incolore très-mobile, bouillant vers 120°. Sa densité est 2,28. Il répand à l'air des fumées blanches très-épaisses. Versé dans l'eau, il produit un sifflement aigu, en dégageant beaucoup de chaleur. Il forme dans ces conditions un hydrate $SnCl^2 + 3HO$.

Le bichlorure d'étain forme avec les chlorures alcalins des chlorures doubles bien cristallisés. — Il est employé en teinture pour rehausser l'éclat de certaines couleurs. — Le mélange de protochlorure et de bichlorure produit dans les sels d'or le précipité connu sous le nom de *pourpre de Cassius.*

On le prépare en faisant passer un courant de chlore sec sur de l'étain légèrement chauffé dans une cornue de verre tubulée et communiquant avec un récipient refroidi.

CHLORURES DE MERCURE.

415. Sous-chlorure (Hg^2Cl). — Ce corps appelé, aussi *calomel, sublimé doux*, ou *mercure doux* est solide, transparent et incolore. Il est volatil et cristallise par sublimation en prismes droits à base carrée. La lumière le décompose lentement.

Le sous-chlorure de mercure est insoluble dans l'eau. Aussi prend-il naissance quand on verse dans un sel de sous-oxyde, de l'acide chlorhydrique, même très-étendu. Mis en présence des chlorures alcalins à une température peu élevée, il se décompose en mercure et en chlorure HgCl. — Une réaction semblable peut se produire dans l'estomac, grâce à la présence du sel marin ; c'est pourquoi il faut éviter de prendre du calomel peu de temps après avoir absorbé des aliments salés.

On obtient le calomel en chauffant ensemble du sulfate de sous-oxyde de mercure avec du sel marin.

$$Hg^2O,SO^3 + NaCl = Hg^2Cl + NaO,SO^3$$

Le sous-chlorure volatilisé est reçu dans un grand récipient en même temps qu'un jet de vapeur d'eau qui le divise et détermine sa condensation, sous forme d'une poussière blanche impalpable (*calomel à la vapeur*). Cette poussière doit être lavée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par l'acide sulfhydrique.

Le calomel est employé en médecine comme vermifuge et comme purgatif.



Fig. 170.
Préparation du sublimé corrosif.

416. Chlorure de mercure (HgCl). — Ce corps, connu sous le nom de *sublimé corrosif*, est solide et transparent. Il se sublime et cristallise en octaèdres droits à base rectangle. Il est soluble dans l'eau. C'est un poison extrêmement vio-

lent ; il corrode les membranes et détermine très-rapidement la mort.

L'albumine ou blanc d'œuf forme avec le chlorure de mercure un composé complétement insoluble, aussi est-ce le contre-poison le plus efficace du sublimé corrosif. — Ce chlorure forme de même, avec la plupart des matières organiques, végétales ou animales, des composés insolubles et imputrescibles ; de là son emploi pour conserver les pièces d'anatomie. On l'obtient en chauffant du sulfate d'oxyde de mercure avec du sel marin :

$$HgO,SO^3 + NaCl = HgCl + NaO,SO^3$$

La réaction peut se faire dans une fiole à fond plat (*fig.* 170) chauffée au bain de sable.

Le sublimé corrosif est employé en méd ine à très-faible dose ; il sert aussi pour conserver les objets d'histoire naturelle.

CHLORURE D'ARGENT (AgCl)

417. Propriétés. — Le chlorure d'argent s'obtient en traitant une dissolution d'azotate d'oxyde d'argent par l'acide chlorhydrique ou par un chlorure alcalin ; il se précipite sous forme d'une masse blanche, *caillebottée*, très-dense, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus. — Il est très-soluble dans l'ammoniaque ainsi que dans les hyposulfites alcalins et dans le cyanure de potassium.

Ce chlorure, chauffé, fond vers 400°, en un liquide qui, refroidi, présente l'aspect de la corne (*argent corné*).

Le chlorure d'argent est facilement décomposé par la lumière ; il perd alors une partie de son chlore et laisse un résidu violet noirâtre, insoluble dans l'ammoniaque et l'hyposulfite. Cette propriété est utilisée en *photographie*.

On peut décomposer le chlorure d'argent en calcinant ce corps dans un creuset, avec un mélange de craie et de charbon. On utilise cette réaction pour obtenir de l'argent pur.

BICHLORURE DE PLATINE.

418. Bichlorure de platine ($PtCl^2$). — Le bichlorure de platine se présente sous forme d'une masse brune cristalline et déliquescente.

Ce corps forme avec le chlorure de potassium et avec le chlorhydrate d'ammoniaque des chlorures doubles très-peu solubles ; il forme avec le chlorure de sodium un chlorure double très-soluble. On utilise cette propriété pour distinguer la potasse de la soude. Le bichlorure de platine forme un précipité quand on le verse dans un sel de potasse, il ne donne rien dans les sels de soude.

On prépare le bichlorure de platine en dissolvant le platine dans l'eau régale et évaporant à une douce chaleur, de manière à chasser l'excès d'acide

CHAPITRE VIII

SELS EN GÉNÉRAL. — LOIS DE BERTHOLLET. — COMPOSITION DES SELS. — ÉQUIVALENTS.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS

419. Définition. — Lavoisier a le premier donné le nom de *sel* au produit de la combinaison *d'un acide* avec *une base.*

Cette définition ne s'applique qu'aux composés qui contiennent un acide et une base oxygénés ; or, nous avons vu que le soufre peut former des sulfacides (ex. : *acide sulfo-carbonique* CS^2) susceptibles de se combiner avec d'autres sulfures (ex. : *sulfure de potassium*, KS) jouant le rôle de sulfo-bases. Le produit de ces combinaisons est aussi considéré quelquefois comme un *sel;* on évitera toute confusion en appelant ces composés des *sulfo-sels*. Les sels oxygénés s'appelleront des *oxysels*

Bien que la définition de Lavoisier ne soit pas générale, elle nous suffit ici, car nous ne nous occuperons que des *oxysels,* qui sont de beaucoup les plus importants. — D'après cette définition, le sel marin (chlorure de sodium) n'est pas un sel ; mais en présence de l'eau, les chlorures et sulfures solubles se conduisent comme de véritables sels, et ce que nous dirons dans la suite leur sera parfaitement applicable.

420. Sels neutres. — En versant avec précaution une dissolution de potasse dans l'acide sulfurique étendu (*fig.* 171), on peut obtenir un liquide qui ne manifeste plus ni réaction acide, ni réaction alcaline sur la teinture de tournesol. Un papier rouge et un papier bleu y gardent chacun leur couleur. Les propriétés de l'acide et celles de la base se sont donc *neutralisées;* nous appelons *sulfate neutre* le sel ainsi produit. — On obtient des résultats analogues en employant, pour neutraliser l'acide sulfurique, la soude, la magnésie ou l'oxyde d'argent.



Fig. 171. — Saturation de l'acide sulfurique par la potasse.

Il n'en est plus de même quand on traite l'acide sulfurique par l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc ou l'oxyde de cuivre, on obtient des sels rougissant toujours la teinture bleue de tournesol. Si donc on ne considérait que la réaction sur la teinture de tournesol, on ne trouverait de sulfates neutres

que dans les combinaisons de l'acide sulfurique avec un petit nombre de bases. Or, Berzelius, en analysant les sulfates ordinaires de fer, de zinc, de cuivre, a trouvé qu'ils ont exactement la même composition que les sels de potasse ou de soude, où la neutralité est évidente; dans tous ces sels, *la quantité d'oxygène de l'acide est triple de la quantité d'oxygène de la base*. Comme ces divers sulfates, quel que soit d'ailleurs leur action sur la teinture de tournesol, se conduisent de la même manière dans toutes les réactions chimiques, on est convenu d'appeler *sulfates neutres, tous les sulfates dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est triple de la quantité d'oxygène de la base.*

Azotates. — Si, au lieu de l'acide sulfurique on emploie l'acide azotique, on obtient encore avec la potasse, la soude, la magnésie et l'oxyde d'argent, des sels neutres aux papiers de tournesol. Ces sels contiennent cinq fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base; aussi est-on convenu d'appeler *azotates neutres, les azotates dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est quintuple de celle de la base.*

Sulfites, carbonates. — S'il est facile de définir les sels neutres dans le cas où l'acide est énergique, comme l'acide sulfurique ou l'acide azotique, il n'en est plus de même quand le sel contient un acide faible, comme l'acide carbonique ou l'acide sulfureux, car alors la combinaison de l'acide avec la potasse ou la soude a toujours une réaction alcaline. Pour lever la difficulté, il faut une convention nouvelle, qui consiste à prendre pour composition du sel neutre, celle qui est donnée par l'analyse du plus grand nombre des composés bien définis que présente la nature ou qu'on obtient artificiellement. Ainsi, les carbonates naturels de chaux, de magnésie, de manganèse, de fer et de zinc, contenant deux fois plus d'oxygène dans leur acide que dans leur base, on est convenu d'appeler *carbonates neutres tous les carbonates dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est double de celle de la base.*

Par une raison analogue, on appelle *sulfites neutres les sulfites dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est double de celle de la base.*

Le tableau suivant donne le rapport de la quantité d'oxygène de l'acide à la quantité d'oxygène de la base dans les sels neutres des principaux genres.

GENRE DU SEL.	RAPPORT DE LA QUANTITÉ D'OXYGÈNE DE L'ACIDE A CELLE DE LA BASE.	FORMULES.
Azotates.	5 à 1	MO,AzO^5
Métaphosphates.	5 à 1	MO,PhO^5
Pyrophosphates.	5 à 2	$2MO,PhO^5$
Phosphates ordinaires. . .	5 à 3	$3MO,PhO^5$
Sulfites.	2 à 1	MO,SO^2
Sulfates	3 à 1	MO,SO^3
Carbonates	2 à 1	MO,CO^2
Borates.	3 à 1	MO,BoO^3
Silicates	3 à 1	MO,SiO^3

LOI DE BERZELIUS. — Les rapports inscrits dans le tableau précédent nous montrent toute l'exactitude de la loi suivante, connue sous le nom de *loi de composition des sels* ou *loi de Berzelius :*

DANS TOUS LES SELS NEUTRES, IL Y A UN RAPPORT CONSTANT ET SIMPLE ENTRE LE POIDS DE L'OXYGÈNE DE L'ACIDE ET CELUI DE LA BASE.

421. Propriétés physiques des sels. — Tous les sels sont solides à la température ordinaire; ils sont inodores, à l'exception de quelques sels ammoniacaux.

SAVEUR. — La *saveur* des sels solubles dépend de la nature de la base.

Les sels	de soude	ont une saveur	salée :
—	de magnésie	—	amère;
—	d'alumine	—	astringente;
—	de plomb	—	sucrée d'abord, puis styptique;
—	de fer, de cuivre, etc	—	métallique.

COULEUR. — Les sels *anhydres* sont généralement blancs ou incolores quand leur acide est incolore.

Les sels *hydratés* ont des couleurs qui dépendent de la base, ainsi :

Les sels hydratés	de protoxyde de fer	sont	verts;
—	de sesquioxyde	—	jaune rougeâtre;
—	de cuivre	—	bleus;
—	d'or	—	jaune clair;
—	de platine	—	jaune orangé.

Les acides colorés, comme l'acide chromique, par exemple, donnent des sels qui, anhydres ou hydratés, sont toujours colorés.

SOLUBILITÉ DANS L'EAU. — L'eau dissout à peu près tous les sels à base de potasse, de soude ou d'ammoniaque. Elle dissout tous les azotates et presque tous les sulfates. — Les carbonates et les phosphates des bases autres que les alcalis sont au contraire insolubles.

La solubilité d'un sel dans l'eau augmente en général avec la température, et souvent très-rapidement, comme cela arrive pour l'azotate de potasse; quelquefois cependant il en est tout autrement : ainsi la solubilité du sel marin est sensiblement la même à toute température; le sulfate de lithine est moins soluble à chaud qu'à froid; enfin, le sulfate de soude a une solubilité qui va en augmentant jusqu'à la température de 33°; au-dessus de cette température la solubilité diminue.

Quand l'eau a dissout toute la quantité de sel qu'elle peut contenir, elle est dite *saturée*.

SOLUBILITÉ DANS LES DISSOLUTIONS SALINES. — L'eau saturée d'un sel n'en peut plus dissoudre de nouvelles quantités, mais elle peut dissoudre un autre sel. — Si le nouveau sel ne diffère du premier que par son acide, il sera moins soluble dans la dissolution salée que dans l'eau pure : ainsi l'eau

saturée de chlorure de potassium dissout moins d'azotate de potasse que l'eau pure.

Si le nouveau sel diffère du premier par son acide ou par sa base, il sera plus soluble dans la dissolution saline que dans l'eau pure : ainsi l'eau saturée de chlorure de sodium dissout plus d'azote de potasse que l'eau pure. Nous verrons bientôt une application de cette solubilité.

Phénomène de sursaturation. — Une dissolution saline saturée d'un sel plus soluble à chaud qu'à froid, abandonne d'ordinaire, en se refroidissant, une partie du sel qu'elle contenait, de manière à ne retenir que la quantité de matière qui s'y serait dissoute à cette température. Cependant, quand le liquide n'est pas en contact avec un excès de sel cristallisé, il arrive souvent que le refoidissement n'amène pas de cristallisation ; la liqueur est alors dite sursaturée. — C'est le phénomène que présente le sulfate de soude : on met dans une fiole (*fig.* 172) une dissolution saturée à chaud de sulfate de soude, on fait bouillir quelques instants la liqueur pour qu'il ne puisse pas rester de cristaux adhérents aux parties supé-



Fig. 172. — Dissolution sursaturée de sulfate de soude.

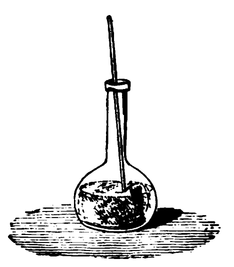


Fig. 173. — Cristallisation de la dissolution sursaturée.

rieures de la cloche, puis on recouvre la fiole avec un peu de papier humide. Le liquide peut alors être refroidi sans qu'il y ait cristallisation, mais si l'on vient à introduire, à l'aide d'une baguette de verre (*fig.* 173), une parcelle cristalline de sulfate de soude dans la liqueur, on voit la cristallisation se produire et se propager rapidement de la surface du liquide au fond du tube. — Cette solidification rapide permet d'apprécier facilement à l'aide de la main, le *dégagement de chaleur* qui accompagne ce passage du sulfate de l'état liquide à l'état solide[1].

Décrépitation. — Les sels anhydres, quand ils se déposent en gros cristaux, emprisonnent entre leurs lamelles de petite quantités d'eau, qui, se

[1] Il arrive quelquefois que la cristallisation se produit au moment où l'on enlève le papier qui recouvrait la fiole, c'est qu'il est tombé alors une parcelle du sulfate de soude qui existe d'ordinaire en suspension dans l'atmosphère (Gernez).

réduisant en vapeur dès qu'on chauffe les cristaux, produisent de petites explosions connues sous le nom de *décrépitation;* tels sont le sel marin, l'azotate de plomb, etc.

423. Propriétés chimiques. — L'eau n'agit pas seulement comme dissolvant sur les sels; elle peut aussi produire des phénomènes chimiques.

Eau de cristallisation. — Un certain nombre de sels cristallisent avec un nombre d'équivalents d'eau qui est toujours le même dans les mêmes conditions, mais qui varie avec la température. Ainsi, le sulfate de magnésie cristallise avec 7 équivalents d'eau à la température ordinaire, et avec 12 équivalents au-dessous de 0°.

Déliquescence. — Efflorescence. — Certains sels très-avides d'eau absorbent la vapeur contenue dans l'atmosphère et se dissolvent dans cette eau; on les appelle sels *déliquescents;* tels sont le chlorure de calcium, l'azotate de chaux, etc. — D'autres sels, au contraire, retiennent si faiblement leur eau de critallisation, qu'ils l'abandonnent quand l'air n'est pas très-humide; on les appelle sels *efflorescents;* tel est le carbonate de soude.

Eau basique. — L'eau joue dans certains sels le rôle de base. C'est ce que nous avons déjà constaté à propos des pyrophosphates et des phosphates ordinaires. Le phosphate de soude du commerce a pour formule

$$2NaO,HO,PHO^5+24HO$$

En chauffant ce sel vers 200°, on lui fait perdre 24 équivalents d'eau de cristallisation sans altérer ses propriétés, car, redissous dans l'eau il cristallise par évaporation avec sa constitution primitive. Mais si on chauffe le sel au rouge, il perd son équivalent d'eau basique, et alors sa constitution est complétement changée. Si en effet on redissout le sel dans l'eau, il cristallise par évaporation en donnant un pyrophosphate

$$2NaO,PHO^5+10HO$$

Ce nouveau sel précipite, comme nous l'avons dit (**177**), les sels d'argent en blanc, tandis que le phosphate ordinaire les précipitait en jaune.

424. Mélanges réfrigérants. — L'eau pouvant agir à la fois physiquement et chimiquement, il nous est facile de comprendre comment, quand un sel se dissout dans l'eau, on observe tantôt un abaissement, tantôt une élévation de température. Si le sel est *très-avide d'eau*, il y a, par le fait de la combinaison, dégagement de chaleur. Si le sel contient toute la quantité d'eau qu'il peut renfermer en cristallisant dans les conditions de l'expérience (ceci comprend le cas où le sel cristallise *anhydre*), le changement d'état du corps produit nécessairement un abaissement de température. Dans le cas enfin où le sel, qui se dissout, a une faible affinité pour l'eau, on peut constater une élévation ou un abaissement de

température, suivant que c'est l'effet physique ou l'effet chimique qui prédomine.

L'absorption de chaleur qui accompagne la dissolution de certains sels est utilisée pour la production des ***mélanges réfrigérants :***

1 partie de neige. . . . . 1 partie de sel marin	mélangées abaissent la température de	0° à — 17°,7
2 parties de neige. . . . . 3 parties de chlorure de calcium .	mélangées abaissent la température de	0° à — 45°
5 parties de sel ammoniac. . . . 5 parties d'azotate de potasse. . . 16 parties d'eau.	mélangées abaissent la température de	10° à — 12°,2

Action de la chaleur. — Quand on chauffe un sel ***hydraté***, il fond, si l'eau de cristallisation suffit pour dissoudre le sel anhydre; le sel subit ***la fusion aqueuse***. Si on continue à chauffer, l'eau s'évapore, le sel devient anhydre et reprend l'état solide pour fondre de nouveau à une température plus élevée s'il n'est pas décomposable par la chaleur; il subit alors la ***fusion ignée***.

La chaleur décompose les sels qui contiennent un acide volatil uni à une base fixe, ou une base volatile combinée à un acide fixe : tel est le cas du carbonate de chaux (**276**), qui, chauffé, donne de l'acide carbonique

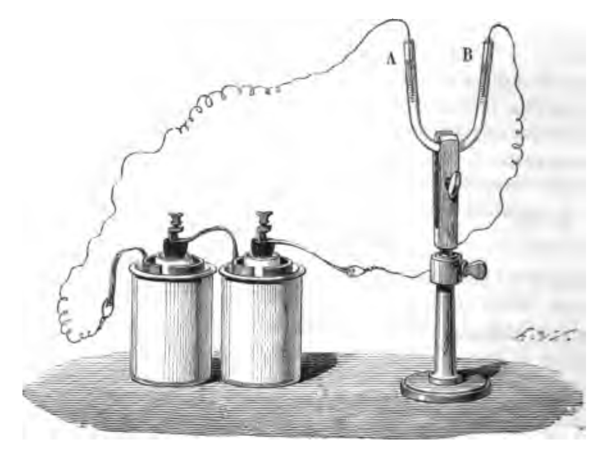


Fig. 174. — Décomposition du sulfate de cuivre par la pile.

et laisse de la chaux vive. Tel est aussi le cas du phosphate d'ammoniaque, qui, sous l'influence de la chaleur, dégage de l'ammoniaque et donne de l'acide phosphorique vitreux (**178**).

ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ. L'électricité de la pile décompose tous les sels; l'acide et l'oxygène de l'oxyde se portent au pôle positif, tandis que le métal se porte au pôle négatif. C'est ce que l'on démontre en plongeant deux lames de platine formant les pôles d'une pile dans une dissolution de sulfate de cuivre (*fig.* 174); la lame négative se recouvre de cuivre, tandis que l'oxygène et l'acide sulfurique viennent au pôle positif. La *galvanoplastie*, la *dorure* et l'*argenture* sont fondées sur cette décomposition des sels par la pile.

Si la décomposition des sels alcalins, comme le sulfate de soude par exemple, donne des résultats en apparence différents : soude et hydrogène au pôle négatif (au lieu de sodium métallique), cela tient uniquement à ce que le métal alcalin décomposant l'eau y produit de la soude avec dégagement d'hydrogène.

425. Action de l'oxygène et de l'air. — L'oxygène et l'air n'ont pas d'action sur les sels à la température ordinaire, sauf lorsque l'acide ou la base peuvent se suroxyder; ainsi les sulfites passent à l'état de sulfates, les sels de protoxyde de fer passent peu à peu à l'état de sels de sesquioxyde. — Le chlore agit de même en présence de l'eau, parce qu'en la décomposant il met l'oxygène en liberté.

426. Action des métaux. — Une lame de cuivre plongée dans une dissolution d'un sel d'argent (*fig.* 175) décompose ce sel; le cuivre déplace et remplace l'argent qui se dépose. Une lame de fer plongée dans la dissolution de cuivre ainsi obtenue déplacerait de même ce dernier métal. Ces réactions peuvent s'expliquer par les formules :

$$AgO,AzO^5 + Cu = Ag + CuO,AzO^5$$
$$CuO,AzO^5 + Fe = Cu + FeO,AzO^5$$

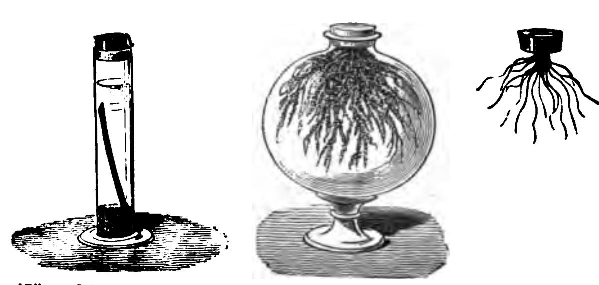


Fig. 175. — Décomposition d'un sel d'argent par une lame de cuivre.

Fig. 176. — Arbre de Saturne.

L'action commencée par la différence d'affinité des deux métaux pour l'oxygène se complète parce que le métal précipitant forme avec le métal précipité un couple où il joue le rôle d'élément électro-positif. Une

lame de zinc plongée dans une dissolution d'un sel de plomb détermine la précipitation du plomb sous forme de lamelles brillantes qui se groupent de manière à figurer des feuilles de fougères; c'est ce qui constitue l'*arbre de Saturne*. — Pour avoir un bel arbre de Saturne, on plonge dans une dissolution très-étendue d'acétate de plomb (*fig.* 176) une lame de zinc reposant sur plusieurs fils de laiton qui forment les branches de l'arbre. Le plomb se dépose peu à peu sur ces fils et figure des rameaux et des feuilles.

Une goutte de mercure au fond d'un vase contenant de l'azotate d'argent décompose ce sel et donne lieu à un dépôt d'argent qui s'amalgame avec le mercure et cristallise en longues aiguilles figurant encore un arbre, connu sous le nom d'*arbre de Diane*.

LOIS DE BERTHOLLET

427. Influence des propriétés physiques. — Berthollet a reconnu, au commencement de ce siècle, que dans l'action des acides, des bases ou des sels sur les sels, certaines propriétés physiques, telles que la *volatilité* ou l'*insolubilité* des produits qui peuvent prendre naissance dans les conditions où on opère, suffisent pour déterminer le sens des réactions. Cette influence des circonstances physiques sur les phénomènes chimiques est résumée dans un petit nombre de lois que nous allons faire connaître, et qui sont désignées sous le nom de LOIS DE BERTHOLLET.

428. Action des acides. — L'action des acides sur les sels est soumise aux trois lois suivantes :

1[re] LOI. UN ACIDE DÉCOMPOSE COMPLÉTEMENT UN SEL DONT L'ACIDE EST PLUS VOLATIL DANS LES CIRCONSTANCES OÙ ON OPÈRE.

La préparation des acides volatils nous montre l'application constante de cette règle. En effet,

L'acide *carbonique* s'obtient (**99**) en faisant réagir un acide plus fixe que lui, l'acide chlorhydrique, par exemple, sur un carbonate :

$$CaO,CO^2 + HCl = CO^2 + CaCl + HO$$

L'acide *chlorhydrique* s'obtient (**250**) en faisant réagir un acide plus fixe, l'acide sulfurique, par exemple, sur un chlorure en présence de l'eau :

$$NaCl + HO,SO^3 = HCl + NaO,SO^3$$

L'acide *azotique* s'obtient aussi (**154**) par l'action de l'acide sulfurique, plus fixe que lui sur un azotate :

$$NaO,AzO^5 + 2(SO^3,HO) = AzO^5,HO + NaO,HO,2SO^3$$

L'acide *sulfurique* lui-même peut être chassé de ses combinaisons par un acide plus fixe, l'acide silicique, par exemple, à haute température.

$$NaO,SO^3 + SiO^3 = SO^3 + NaO,SiO^3$$

2e LOI. UN ACIDE DÉCOMPOSE COMPLÉTEMENT UN SEL DONT L'ACIDE EST INSOLUBLE OU PEU SOLUBLE DANS LES CIRCONSTANCES OÙ ON OPÈRE.

Exemple : On prépare l'acide *borique*, qui est peu soluble dans l'eau froide, en versant un acide soluble, l'acide chlorhydrique, par exemple, dans une dissolution chaude de borate de soude (**277**). L'acide borique cristallise par refroidissement :

$$NaO,BoO^3 + HCl + 2HO = BoO^3,3HO + NaCl$$

L'acide *silicique* insoluble se sépare sous forme gélatineuse quand on verse de l'acide sulfurique, par exemple, dans une dissolution d'un silicate alcalin :

$$NaO,SiO^3 + (2SO^3,HO) = SiO^3,HO + NaO,HO,2SO^3$$

Remarque. L'insolubilité, déterminant ici une réaction inverse de celle qu'avait produite la volatilité, nous montre bien l'influence de circonstances purement physiques.

3e LOI. UN ACIDE DÉCOMPOSE COMPLÉTEMENT UN SEL QUAND IL PEUT FORMER AVEC SA BASE UN COMPOSÉ INSOLUBLE DANS LES CIRCONSTANCES OÙ ON OPÈRE.

Exemple : L'acide sulfurique versé dans une dissolution d'azotate de baryte détermine un précipité de sulfate de baryte insoluble, et met l'acide azotique en liberté :

$$BaO,AzO^5 + SO^3,HO = BaO,SO^3 + AzO^5,HO$$

Une réaction semblable est utilisée en chimie organique pour préparer des acides solubles, mais non volatils.

429. Action des bases sur les sels. — Cette action est soumise à trois lois analogues aux précédentes.

1re LOI. UNE BASE FIXE DÉCOMPOSE COMPLÉTEMENT UN SEL DONT LA BASE EST VOLATILE DANS LES CIRCONSTANCES OÙ ON OPÈRE.

On applique cette loi dans la préparation de l'ammoniaque et des alcalis organiques volatils.

Exemple : L'*ammoniaque* s'obtient (**162**) en faisant réagir la chaux, par exemple, sur un sel ammoniacal :

$$AzH^3,HO,SO^3 + CaO = AzH^3 + HO + CaO,SO^3$$

2e LOI. UNE BASE SOLUBLE DÉCOMPOSE COMPLÉTEMENT UN SEL DONT LA BASE EST INSOLUBLE DANS LES CIRCONSTANCES OÙ ON OPÈRE.

On applique cette loi dans la préparation d'un grand nombre d'oxydes insolubles ou peu solubles et décomposables par la chaleur.

Exemple : L'*oxyde d'argent* s'obtient en versant de la potasse dans un sel d'argent :

$$AgO,AzO^5 + KO = AgO + KO,AzO^5$$

3e LOI. UNE BASE DÉCOMPOSE COMPLÉTEMENT UN SEL QUAND ELLE PEUT FORMER AVEC SON ACIDE UN COMPOSÉ INSOLUBLE DANS LES CIRCONSTANCES OÙ ON OPÈRE.

Exemple : La *potasse* se prépare (**372**) en faisant réagir la chaux sur une dissolution étendue de carbonate de potasse :

$$KO,CO^2 + CaO,HO = KO,HO + CaO,CO^2$$

430. Action des sels sur les sels. — Cette action est résumée dans les deux lois suivantes :

1re LOI. DEUX SELS SE DÉCOMPOSENT COMPLÈTEMENT QUAND DE L'ÉCHANGE DE LEURS ACIDES ET DE LEURS BASES PEUT RÉSULTER UN SEL PLUS VOLATIL QUE CEUX DU MÉLANGE DANS LES CIRCONSTANCES OÙ ON OPÈRE.

Exemple : Le *carbonate d'ammoniaque* se prépare en chauffant dans une cornue du carbonate de chaux avec du sulfate d'ammoniaque :

$$CaO,CO^2 + AzH^3,HO,SO^3 = AzH^3,HO,CO^2 + CaO,SO^3$$

2e LOI. DEUX SELS EN DISSOLUTION SE DÉCOMPOSENT COMPLÉTEMENT QUAND DE L'ÉCHANGE DES BASES ET DES ACIDES PEUT RÉSULTER UN COMPOSÉ INSOLUBLE DANS LES CIRCONSTANCES OÙ ON OPÈRE.

Nous avons appliqué cette loi dès nos premières leçons pour reconnaître, par exemple, la nature des sels tenus en dissolution (**59**) par les eaux courantes.

Exemple : La présence des *sulfates* a été reconnue par l'emploi d'un sel soluble de baryte; il s'est produit un sulfate de baryte insoluble :

$$NaO,SO^3 + BaO,AzO^5 = BaO,SO^3 + NaO,AzO^5$$

La présence des *chlorures* a été reconnue par l'emploi de l'azotate d'argent; le chlorure d'argent insoluble s'est immédiatement précipité :

$$NaCl + AgO,AzO^5 = AgCl + NaO,AzO^5$$

La présence des *sels de chaux* a été mise en évidence à l'aide de l'oxalate d'ammoniaque, qui donne un précipité d'oxalate de chaux insoluble :

$$CaO,SO^3 + AzH^3,HO,C^2O^3 = CaO,C^2O^3 + AzH^3,HO,SO^3$$

CAS OU LES LOIS DE BERTHOLLET NE SONT PAS APPLICABLES. — Dans le cas où les dissolutions mélangées ne peuvent donner par l'échange mutuel de leurs éléments, ni composé volatil, ni composé insoluble, dans les circonstances de l'expérience, les lois de Berthollet ne s'appliquent plus, et on constate en général qu'il y a encore réaction, mais que cette réaction n'est pas complète; de sorte que le mélange de deux sels donne naissance à quatre sels.

Si l'on mêle, par exemple, de l'*acétate de soude* incolore avec du *sulfate de protoxyde de fer* vert clair, on voit immédiatement apparaître la couleur brune de l'acétate de protoxyde de fer. La liqueur contient alors :

De l'*acétate de soude* et de l'*acétate de protoxyde de fer;*

Du *sulfate de soude* et du *sulfate de protoxyde de fer.*

ÉQUIVALENTS

L'étude des sels et des réactions qu'ils présentent va nous permettre de comprendre comment on peut déterminer l'équivalent d'un corps.

431. Équivalents des acides et des bases. — Avant Berzelius, la composition des sels avait déjà été l'objet d'expériences importantes qui nous montrent la justesse des idées que l'on se formait de la constitution des sels; elles ont conduit aux premières notions exactes sur les équivalents. *Glauber* paraît avoir remarqué le premier qu'un alcali fixe peut dans un sel remplacer l'ammoniaque, sans que la neutralité soit altérée. *Wenzel* a étendu cette observation (en 1777).

En mélangeant deux dissolutions salines, neutres et susceptibles de se décomposer mutuellement, comme, par exemple, de l'azotate de baryte et du sulfate de potasse, Wenzel obtint deux nouveaux sels neutres : du sulfate de baryte et de l'azotate de potasse

$$BaO,AzO^5 + KO,SO^3 = BaO,SO^3 + KO,AzO^5$$

ou en poids : $(76+54)+(47+40)=(76+40)+(47+54)$.

La quantité 47gr de potasse, par exemple, qui neutralise 40gr d'acide sulfurique, peut donc aussi neutraliser 54gr d'acide azotique. De même, le poids, 76gr de baryte, qui neutralisait dans la première expérience 54gr d'acide azotique, neutralise dans la seconde 40gr d'acide sulfurique.

En opérant avec d'autres sels pouvant également donner une double décomposition, on a pu déterminer les poids B, B′, B″... des diverses bases qui peuvent neutraliser un même poids A d'acide et constater que les différents poids A, A′, A″, d'acides capables de saturer le poids B de la première base, sont ceux qui peuvent saturer les poids B′, B″... des autres bases.

On a été ainsi conduit à regarder les poids B, B′, B″... comme étant les équivalents des bases. Si, par exemple, on détermine les poids des diverses bases qui saturent un même poids, 40gr d'acide sulfurique, on trouve, pour les équivalents :

Potasse	47	Magnésie	20
Soude	31	Oxyde de plomb. .	112
Chaux	28	Oxyde d'argent . .	116

Mais, puisque les poids A, A′, A″... d'acide saturent un même poids de base, on peut en conclure que ce sont les équivalents des acides, et en cherchant les poids qui saturent 47gr de potasse, on trouve les équivalents suivants :

Acide sulfurique. . . .	40
— azotique.	54
— chlorique. . . .	75,5

422. Équivalents des métaux. — Après ces expériences de Wenzel, qui conduisent aux équivalents des acides et des bases, nous devons citer les expériences que publia *Richter*, de Berlin, en 1792; elles donnent les équivalents des métaux.

Richter remarqua que si on plonge une lame de cuivre dans une dissolution d'azotate neutre d'argent, l'argent se précipite, tandis que le cuivre se dissout, sans qu'il y ait d'ailleurs dégagement de gaz; et à la fin de l'expérience, 108gr d'argent ont été déplacés et remplacés par 31,5 de cuivre. Une lame de zinc, placée dans la nouvelle dissolution d'azotate de cuivre ainsi formée, perd 33gr, qui se dissolvent en précipitant les 31gr,5 de cuivre.

Cette même lame de zinc, plongée dans une dissolution de plomb, précipite 104gr de plomb pour 33gr de zinc, et ces 104gr de plomb précipitent 108gr d'argent, si on les plonge dans une dissolution d'azotate d'argent.

Ces nombres représentent donc les équivalents des métaux.

Richter, remarquant que, dans l'azotate employé, la quantité d'oxygene contenu dans la base et la quantité d'acide restent les mêmes, résuma ses expériences par la loi suivante:

Dans tous les sels d'un même genre, il y a un rapport constant entre le poids de l'acide et le poids de l'oxygène contenu dans la base.

Cette loi a été vérifiée de la manière la plus complète, par l'analyse des différents sels. C'était un premier pas vers la loi de Berzelius que nous avons énoncée à la fin du § **420**.

423. Équivalents des métalloïdes. — De même que nous avons déduit les équivalents des métaux de l'analyse des oxydes basiques dans lesquels ils entrent, nous pouvons déduire les équivalents des métalloïdes de l'analyse des acides.

L'équivalent d'un métalloïde sera la quantité de ce métalloïde qui entre dans un équivalent d'acide.

En analysant les acides on arrive aux résultats suivants:

40	d'acide	sulfurique	contiennent	16 de soufre.
54	—	azotique	—	14 d'azote.
22	—	carbonique	—	6 de carbone.
75,5	—	chlorique	—	35,5 de chlore.
71	—	phosphorique	—	31 de phosphore.

Ces poids: 16, 14, 6, 35, 5 et 31 sont par définition les équivalents du soufre, de l'azote, du carbone et du chlore.

CHAPITRE IX

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES CARBONATES. — CARBONATES DE POTASSE. — DE SOUDE. DE CHAUX. — DE PLOMB.

CARBONATES

434. Propriétés physiques. — Les carbonates sont des corps solides ; ils sont inodores, sauf le carbonate d'ammoniaque.

Ils sont *insolubles* dans l'eau pure, à l'exception des carbonates alcalins. — L'eau chargée d'acide carbonique dissout un grand nombre de carbonates insolubles dans l'eau pure, comme le carbonate de chaux. — Cette solubilité permet aux eaux courantes de transporter au loin les carbonates de chaux, de magnésie, de fer, etc.

435. Propriétés chimiques. — Tous les carbonates solubles ont une réaction alcaline.

La *chaleur* décompose tous les carbonates, à l'exception des carbonates alcalins et du carbonate de baryte. Dans cette décomposition, il se dégage de l'acide carbonique et l'oxyde reste. Les résultats sont un peu différents

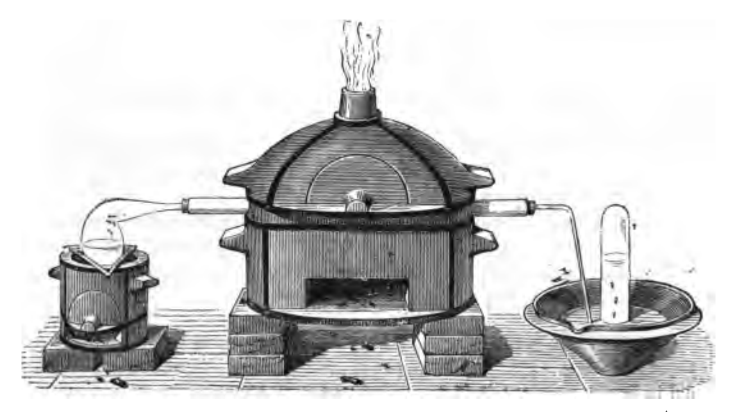


Fig. 177. — Décomposition du carbonate de potasse par la vapeur d'eau.

quand la base peut se combiner avec une nouvelle quantité d'oxygène ; ainsi dans le cas du carbonate de fer, il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, il reste de l'oxyde magnétique de fer.

La *vapeur d'eau* facilite la décomposition de tous les carbonates ; elle détermine même la décomposition des carbonates indécomposables par la chaleur seule. Ainsi, la vapeur d'eau, passant (*fig.* 177) sur du carbonate de potasse chauffé dans un tube de porcelaine, donne de l'acide carbonique et un hydrate de potasse.

$$KO,CO^2 + HO = CO^2 + KO,HO$$

426. Action des métalloïdes. — Les métalloïdes n'agissent pas à froid sur les carbonates. On peut prévoir comment ils agiront à chaud, en se rappelant leur mode d'action sur l'acide carbonique et sur les oxydes :

1° *Oxygène.* L'oxygène n'aura d'action que sur les carbonates dont l'oxyde peut se suroxyder ;

Ex. : $$2FeO,CO^2 + O = 2CO^2 + Fe^2O^3$$

2° *Carbone.* Le charbon donne, avec les carbonates, de l'oxyde de carbone, et la base, si elle est irréductible par le carbone ;

Ex. : $$BaO,CO^2 + C = 2CO + BaO$$

Si l'oxyde est réductible par le carbone on obtient le métal ;

Ex. : $$KO,CO^2 + 2C = K + 3CO$$

C'est par cette même réaction que se produit le sodium (**309**). Le zinc et le fer peuvent aussi s'obtenir de la même manière.

Si l'oxyde était très-facilement réductible, comme l'oxyde de cuivre, on pourrait avoir le métal et de l'acide carbonique.

$$2CuO,CO^2 + C = 2Cu + 3CO^2$$

3° *Soufre.* Le soufre donne, avec les carbonates, les mêmes réactions qu'avec les oxydes.

427. Action des acides, des bases. — Les acides décomposent généralement les carbonates avec effervescence. C'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation de l'acide carbonique.

Les bases solubles qui peuvent former avec l'acide carbonique des composés insolubles décomposent les carbonates solubles. Ainsi, le carbonate de potasse en dissolution étendue est décomposé par la chaux.

$$KO,CO^2 + CaO,HO = KO,HO + CaO,CO^2$$

C'est sur cette propriété que repose la préparation de la potasse caustique (**272**). Cette action des acides et des bases sur les carbonates a déjà été indiquée dans les lois de Berthollet (**428** et **429**).

428. Composition. — Les carbonates neutres contiennent, comme nous l'avons dit, deux fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base ; tels sont les carbonates naturels, de chaux, de magnésie, de fer, etc.

Il existe aussi des bicarbonates, tels que le bicarbonate de soude ; $NaO,HO,2CO^2$, et des carbonates basiques ou hydrocarbonates $2CuO,HO,CO^2$.

439. État naturel. — On trouve dans la nature un grand nombre de carbonates, tels que ceux de soude, de chaux, de baryte, de magnésie, de fer, de zinc et de cuivre. — Le carbonate de chaux forme une grande partie de l'écorce terrestre.

440. Préparation. — On prépare les carbonates insolubles par la voie des doubles décompositions, que font prévoir les lois de Berthollet (**430**).

Les bicarbonates alcalins s'obtiennent en faisant passer un courant d'acide carbonique dans un carbonate neutre. — Le bicarbonate cristallise quand il est moins soluble que le carbonate neutre.

CARBONATE DE POTASSE (KO,CO^2) — CARBONATE DE SOUDE (NaO,CO^2)

441. Composition. — Les potasses et les soudes du commerce sont des carbonates de potasse et de soude, obtenus généralement par l'incinération des végétaux. Aussi y trouve-t-on toujours un grand nombre d'impuretés telles que sulfate de potasse ou de soude, chlorure de potassium ou de sodium, phosphate de chaux, silice et alumine.

442. Potasses. — Pour obtenir la *potasse du commerce*, on entasse dans une fosse des arbres et toutes espèces de plantes qui croissent loin de la mer ; on y met le feu et on laisse brûler; les cendres traitées par l'eau lui abandonnent leurs sels solubles : carbonate sulfate, chlorure. La lessive ainsi obtenue est évaporée puis calcinée au rouge. Le produit est la potasse brute, qui, suivant son origine, prend les noms de *potasse d'Amérique*, *potasse de Russie*, etc.

443. Carbonate de potasse. — En traitant la potasse brute pulvérisée par une très-petite quantité d'eau, on peut dissoudre le carbonate et laisser les sels étrangers, qui sont bien moins solubles que le carbonate. Cette dissolution évaporée donne du carbonate neutre contenant un peu de carbonate de soude.

En saturant la liqueur à froid par un courant d'acide carbonique, on obtient un *bicarbonate de potasse* ($KO,HO,2CO^2$), moins soluble que le carbonate neutre et qui cristallise peu à peu.

444. Usages des potasses du commerce. — La potasse du commerce est employée dans la fabrication du salpêtre, de l'alun, du bleu de Prusse. — Rendue caustique par la chaux, elle est utilisée pour la fabrication des savons mous.

445. Soudes naturelles. — Pendant longtemps on a extrait les soudes des cendres des végétaux qui croissent au bord de la mer. Ces plantes, telles que le *salsola soda*, le *salicornia Europæa*, les *varechs* contiennent de l'oxalate de soude. On les dessèche puis on les brûle. Il reste

une masse gris noirâtre, c'est la soude brute connue sous les noms de *soude de Narbonne*, *soude d'Alicante*, etc.

446. Soude artificielle. — On prépare aujourd'hui presque toute la soude du commerce par un procédé imaginé au commencement du siècle, à l'époque du blocus continental, par un médecin français nommé *Leblanc.*

Ce procédé, qui reste encore aujourd'hui tel qu'il a été donné par son auteur consiste à décomposer à une température élevée, par un mélange de carbonate de chaux et de charbon, le sulfate de soude (produit par l'action de l'acide sulfurique sur le sel marin). Il paraît se former dans cette réaction de *l'oxyde de carbone*, du *carbonate de soude* et un *oxysulfure de calcium* insoluble. La formule suivante exprime cette réaction :

$$2NaO,SO^3 + 3CaO,CO^2 + 9C = 2NaO,CO^2 + CaO,2CaS + 10CO.$$

Vainement on avait essayé d'utiliser la décomposition du sulfate de soude par le carbonate de chaux seul. Il se fait bien à une température élevée du carbonate de soude et du sulfate de chaux; mais quand on reprend par l'eau, la décomposition inverse se produit. La présence du carbone et d'un excès de carbonate de chaux a permis de parer à cet inconvénient en réduisant le sulfate de chaux, et déterminant la formation d'un composé insoluble. Le mélange qu'on emploie est formé de :

1000	parties	de sulfate de soude,
1040	id.	de carbonate de chaux,
530	id.	de charbon.

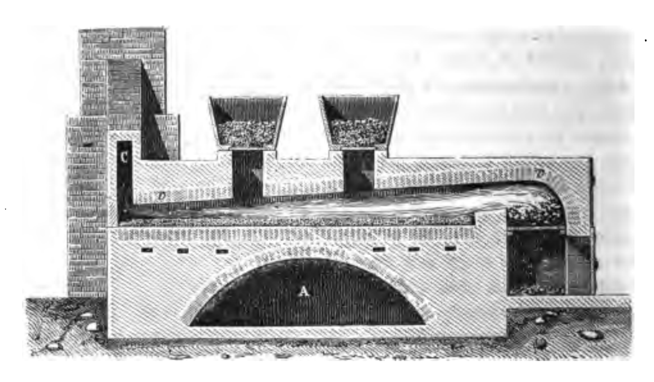


Fig. 178. — Préparation de la soude artificielle.

On introduit le tout dans un four elliptique en briques réfractaires (*fig.* 178), par des ouvertures T, T percées dans la voûte. La flamme tra-

versant toute la longueur du four échauffe peu à peu la matière, qui se ramollit et laisse échapper beaucoup d'oxyde de carbone. On remue la masse avec des ringards jusqu'à ce que le gaz cesse de se dégager. L'opération est alors terminée : la matière retirée du feu constitue la *soude brute*. Cette masse traitée par l'eau donne une dissolution qui, évaporée à siccité, donne la soude commerciale, contenant du sulfate de soude et du sel marin.

447. Carbonate de soude. — Quand on évapore lentement jusqu'à 31° Baumé, la lessive obtenue à l'aide de la soude brute, on obtient par refroidissement le carbonate de soude *neutre*, qui constitue ce qu'on appelle les *cristaux de soude*. La composition de ces cristaux est :

$$NAO,CO^2+10HO$$

Ces cristaux s'effleurissent à l'air et peuvent perdre jusqu'à 9 équivalents d'eau. L'évaporation de certains lacs de l'Égypte donne des incrustations de *sesquicarbonate de soude*, appelé *natron*.

L'acide carbonique, passant en excès dans une dissolution de carbonate neutre, donne du bicarbonate ($NaO,HO,2CO^2$), qui est employé pour la fabrication de l'eau de Seltz artificielle. — Ce sel existe dans les eaux de Vichy et dans celles de Carlsbad.

448. Usages. — La soude du commerce est employée pour la fabrication du verre ordinaire et du verre à bouteilles. — Rendue caustique par la chaux, elle sert à la fabrication des savons durs.

449. Essais alcalimétriques. — Comme la valeur commerciale de la potasse et de la soude du commerce dépend de la quantité d'alcali qu'elles contiennent, il était important d'avoir un moyen de reconnaître le *titre pondéral* ou le *nombre de centièmes* de potasse pure, par exemple, que contient une potasse du commerce. La méthode suivante imaginée par Gay-Lussac résout très-simplement le problème : On sait que 49^gr^ d'acide sulfurique monohydraté (SO^3,HO), peuvent saturer 47^gr^ de potasse (KO). Si donc, dans un vase (*fig.* 179) de 1 litre de capacité, on verse de l'eau, puis 98^gr^ d'acide sulfurique et qu'on achève de remplir le vase, on aura une dissolution dont 50^cc^ contiendront 4^gr^,9 d'acide sulfurique monohydraté.

Si, d'un autre côté, on dissout 47^gr^ de potasse du commerce dans de l'eau, de manière à avoir un demi-litre de liqueur, il est clair que 50^cc^ de cette dissolution contiendront 4^gr^,7 de la potasse à essayer.

Cela posé, 50^cc^ de potasse, pris à l'aide d'une pipette (*fig.* 180) sont versés dans un vase cylindrique (*fig.* 181) et colorés par quelques gouttes de teinture bleue de tournesol. On y verse alors lentement la dissolution acide contenue dans une burette (*fig.* 182) de la capacité de 50^cc^ et divisée en 100 parties égales; on s'arrête au moment où la saturation est complète, ce qu'on reconnaît à ce qu'une goutte ajoutée en excès fait passer

la couleur au rouge pelure d'oignon. Si on a versé alors 60 divisions, par exemple, c'est qu'évidemment la solution de potasse contient seulement 60 centièmes, c'est-à-dire 60 pour 100 de potasse.

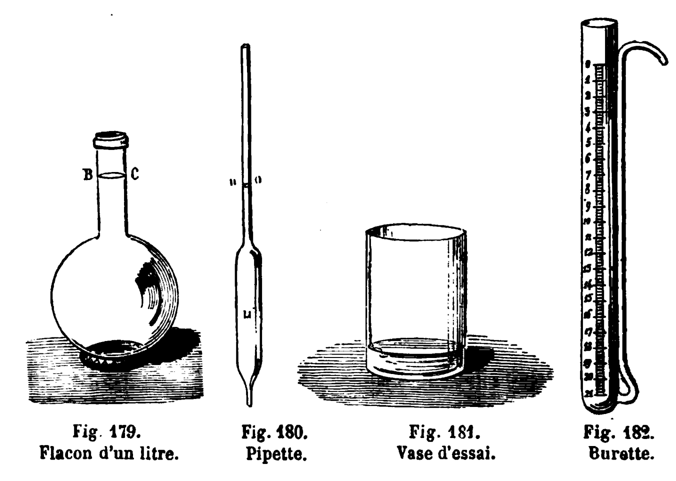


Fig. 179. Flacon d'un litre. Fig. 180. Pipette. Fig. 181. Vase d'essai. Fig. 182. Burette.

La potasse d'Amérique contient d'ordinaire 60 pour 100 d'alcali;
» de Russie » 55 pour 100 »

L'essai des soudes du commerce se fait de la même façon. On dissout seulement 31gr de la soude au lieu de 47gr de potasse.

La soude d'Alicante contient d'ordinaire 55 à 60 pour 100 d'alcali;
» artificielle » 18 à 35 pour 100 »

CARBONATE DE CHAUX (CaO,CO^2)

450. Propriétés. — Le carbonate de chaux est un corps solide, blanc, insoluble dans l'eau pure, mais soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. — Toutes les eaux courantes contiennent un peu de carbonate de chaux dissous grâce à la présence de l'acide carbonique.

Certaines sources, très-riches en acide carbonique, tiennent en dissolution une si grande quantité de carbonate de chaux, qu'en arrivant au contact de l'air et perdant de l'acide carbonique, elles laissent déposer une partie de ce carbonate, qui *incruste* alors tous les corps sur lesquels il tombe. Des objets exposés pendant quelques jours à l'action de ces eaux, se trouvent complétement recouverts d'une couche calcaire — Ces sources

sont appelées *pétrifiantes;* telle est la source de Saint-Allyre, près Clermont, et celle de Saint-Philippe, en Toscane.

Un phénomène semblable donne naissance aux *stalactites* et aux *stalagmites* que l'on rencontre dans certaines grottes. Les eaux, après avoir filtré lentement à travers les terrains placés au-dessus de la grotte, viennent y suinter goutte à goutte ; mais comme ces gouttes restent pendant un certain temps suspendues à la voûte, elles déposent une partie de leur carbonate de chaux, qui forme un anneau. De nouvelles gouttes arrivant successivement, prolongent cet anneau et en font un cylindre creux à l'intérieur, pendant que d'autres gouttes, s'évaporant à la surface extérieure de ce cylindre, augmentent son diamètre et constituent peu à peu le cône renversé que l'on appelle *stalactite* (*fig.* 183). L'eau qui tombe sur le sol dépose en s'évaporant le reste de son carbonate de chaux et forme un autre cône droit appelé *stalagmite.* Ces deux cônes peuvent, avec le temps, se rejoindre et constituer une colonne.

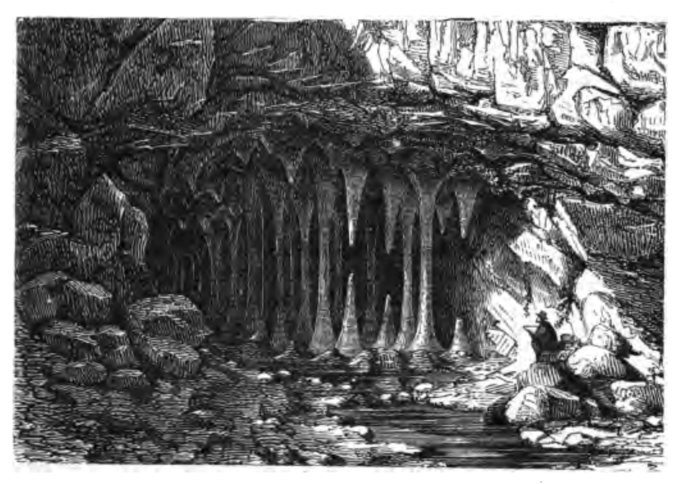


Fig. 183. — Stalactites et stalagmites.

C'est encore au carbonate de chaux que sont dues les *incrustations* que présentent souvent les tuyaux de conduite de certaines eaux et les chaudières des machines à vapeur.

Soumis à l'action de la chaleur à l'air libre, le carbonate de chaux se décompose en chaux vive et en acide carbonique. Mais quand la calcination se fait dans un canon de fusil, hermétiquement fermé (*expérience de Hales*), de manière à empêcher le dégagement de l'acide carbonique, le

carbonate de chaux fond sans se décomposer et prend en se refroidissant la texture cristalline du marbre.

451. État naturel. — Le carbonate de chaux est le composé le plus répandu dans la nature; il se présente sous des aspects très-variés : tantôt cristallisé, comme dans le spath d'Islande et l'arragonite; tantôt amorphe, comme dans la craie et les différents calcaires.

A l'état cristallin, il peut affecter deux formes complétement incompatibles, le *rhomboèdre* et le *prisme droit à base rectangle*.

Le carbonate de chaux *rhomboédrique* est appelé *spath d'Islande*; il est incolore et parfaitement transparent; des facettes de modification peuvent lui donner toutes les formes du prisme à base hexagonale, mais un clivage toujours facile, suivant trois directions constantes, ramène à la forme type.

Le carbonate de chaux *prismatique* est connu sous le nom d'*arragonite*; il est compacte et d'un blanc laiteux. Sa densité est 2,9; celle du spath d'Islande est 2, 7.

On peut reproduire artificiellement le carbonate de chaux sous l'une ou l'autre forme, à volonté: les sels solubles de chaux précipités à froid par un carbonate alcalin donnent des rhomboèdres; précipités à la température de 100°, ils donnent des prismes droits à base rectangle.

Les MARBRES sont des variétés de carbonate de chaux à texture cristalline et généralement colorées par des matières étrangères. Ils paraissent être le résultat d'une modification moléculaire des calcaires amorphes sous l'influence d'une température élevée (comme dans l'expérience de Hales, que nous avons citée).

L'ALBATRE CALCAIRE est un carbonate translucide et à structure cristalline. On le taille de manière à en faire des coupes et des vases d'ornement. On trouve de belles carrières d'albâtre près de Grenade en Espagne, à Trapani en Sicile, etc.

Les CALCAIRES forment la plus grande partie des terrains de sédiment, ils sont constitués par les débris de test d'animaux qui vivaient au fond des eaux. Partout où on les rencontre en bancs d'une assez grande épaisseur, soit à la surface du sol, soit à une petite profondeur, on les emploie comme pierre à bâtir, tel est le calcaire grossier des environs de Paris (Vaugirard, Issy).

La CRAIE est blanche, à grains très-fins, constitués par des débris d'animaux microscopiques; c'est avec elle qu'on prépare le *blanc d'Espagne* ou *blanc de Meudon* employé pour nettoyer les métaux et le verre.

CARBONATE DE PLOMB — CÉRUSE

452. Propriétés. — Le carbonate de plomb du commerce, connu sous les noms de *céruse*, *blanc de plomb*, *blanc d'argent*, est une combi-

naison de carbonate et d'hydrate. Sa composition peut être exprimée par la formule $PbO,HO+2(PbO,CO^2)$.

La céruse du commerce est blanche, pulvérulente, insipide, insoluble dans l'eau pure, mais légèrement soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique ; elle se dissout avec effervescence dans les acides énergiques.

Soumise à l'action de la chaleur, elle se décompose, perd son eau et son acide carbonique, en laissant de l'oxyde jaune de plomb (*massicot*).

La céruse est employée en peinture ; elle forme avec l'huile une couleur très-blanche qui s'applique facilement au pinceau et *couvre* bien les surfaces. — On s'en sert aussi pour étendre les autres couleurs et leur donner de l'opacité.

La céruse a l'inconvénient de noircir sous l'influence de l'acide sulfhydrique. Elle est d'ailleurs d'un maniement dangereux. — L'absorption de la poussière de céruse occasionne les *coliques de plomb*.

458. Préparation. — La céruse se prépare industriellement par deux procédés différents en pratique, mais qui se ressemblent par les réactions auxquelles ils donnent naissance. On les désigne sous les noms de *procédé de Clichy* et de *procédé hollandais*.

1° Procédé de Clichy. — Ce procédé consiste à faire passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution d'acétate *tribasique* d'oxyde de plomb ; il se produit de la céruse qui se précipite, et la liqueur ne contient plus que de l'acétate *neutre* de plomb. La céruse, séparée par décantation, n'a besoin que d'être lavée et séchée. Quant à la dissolution, il suffit de la mettre en digestion avec une nouvelle quantité d'oxyde de plomb pour reproduire de l'acétate tribasique.— Le procédé de Clichy a été imaginé par Thenard vers 1801.

L'acide acétique employé résulte de la fermentation des mélasses ; quant à l'acide carbonique, on le tire actuellement, d'après les conseils de M. Dumas, de la calcination des calcaires destinés à la fabrication de la chaux vive.

2° Procédé hollandais. — Ce procédé est le plus anciennement connu, il est encore suivi en Hollande, en Angleterre et dans le nord de la France.

Des bandes de plomb P roulées en spirale (*fig.* 184) sont placées dans des pots de grès A, où elles reposent sur un rebord B à quelques centimètres du fond. Sur ce fond, on verse un peu de vinaigre C de qualité inférieure. Le pot est lui-même recouvert d'un disque de plomb D qui le ferme incomplétement.

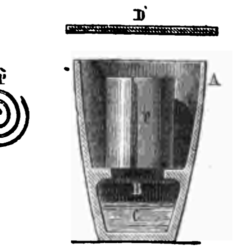


Fig. 184. — Pot à céruse.

Les pots ainsi préparés sont placés les uns à côté des autres dans de

grandes caisses en maçonnerie (*fig.* 185) et on en forme plusieurs rangées que l'on superpose jusqu'à une hauteur de 5 à 6 mètres, en les séparant par des couches épaisses de fumier de cheval ; on a soin de laisser à l'air une libre circulation dans l'intérieur — Au bout de six semaines l'opération est terminée ; le plomb se trouve transformé sur une grande épaisseur en carbonate, qu'on détache facilement du métal et qu'on pulvérise.

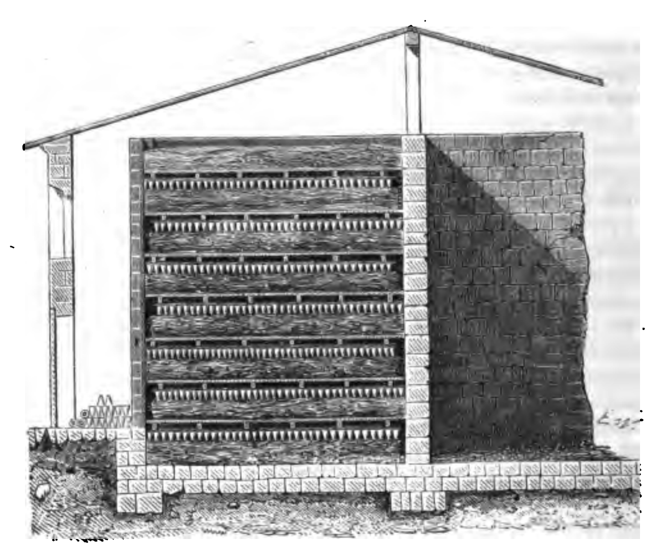


Fig. 185. — Fabrication de la céruse (procédé hollandais).

Voici les phénomènes qui se sont produits : La fermentation du fumier dégage de l'acide carbonique avec élévation de température. Par suite de la chaleur développée, l'acide acétique se vaporise, et les lames de plomb sous la double influence de l'air et de l'acide acétique, se transforment en acétate tribasique de plomb et en hydrate, que l'acide carbonique décompose en acétate neutre et en céruse ; l'opération se continue de proche en proche.

Remarque. La céruse obtenue par ce procédé est moins blanche que la céruse de Clichy, mais elle est plus opaque et *couvre mieux*. Pour obtenir par le procédé de Clichy une céruse aussi opaque que par le procédé hollandais, il faut opérer la précipitation dans des liqueurs concentrées, de manière à avoir un seul équivalent d'hydrate pour deux de carbonate, comme dans la formule que nous avons donnée plus haut.

CHAPITRE X

GÉNÉRALITÉS SUR LES SULFATES. — SULFATE DE CHAUX. — SULFATE DE MAGNÉSIE. ALUNS. — VITRIOL BLANC. — VITRIOL VERT. — VITRIOL BLEU.

SULFATES

454. Propriétés physiques.— Les sulfates sont des corps solides, inodores, solubles dans l'eau, à l'exception du sulfate de baryte et du sulfate de plomb.— Les sulfates de sous-oxyde de mercure et de protoxyde d'argent sont peu solubles.

455. Propriétés chimiques. — La chaleur n'a pas d'action sur les sulfates de potasse, de soude, de chaux, de baryte et de plomb. Tous les autres sont décomposables. Si la décomposition se fait à une assez basse température, comme pour les sulfates des métaux de la dernière section, il peut se dégager de l'acide sulfurique anhydre, généralement mêlé d'acide sulfureux et d'oxygène provenant de la décomposition d'une partie de l'acide sulfurique par la chaleur. — Dès que la température s'élève, il ne se dégage plus que de l'acide sulfureux et de l'oxygène.

La base reste généralement inaltérée, à moins qu'elle ne soit susceptible de se suroxyder, comme cela se présente pour le sulfate de fer.

$$2FeO,SO^3 = Fe^2O^3 + SO^2 + SO^3$$

456. Action des métalloïdes. — L'action des métalloïdes sur les sulfates peut, en général, se prévoir d'après leur manière d'agir sur l'acide sulfurique et sur l'oxyde supposés libres, dans les mêmes conditions de température. L'action du *charbon* est la seule qui soit utilisée.

Le charbon décompose tous les sulfates à une température élevée : mélangé avec les sulfates alcalins et alcalino-terreux, il donne au rouge blanc, de l'oxyde de carbone et un monosulfure.

$$KO,SO^3 + 4C = KS + 4CO$$

On utilise cette réaction pour préparer le monosulfure de potassium bien divisé par un excès de carbone, et s'enflammant spontanément quand on le projette dans l'air ; c'est le *pyrophore* de Gay-Lussac.

En décomposant le sulfate de baryte naturel par le charbon, on obtient le sulfure de baryum soluble qui sert à préparer tous les sels de baryte

Avec les autres sulfates, le charbon donne des produits qui dépendent de la température et de l'action qu'exerce le carbone sur l'acide sulfurique et sur l'oxyde supposés libres.

457. Action des acides, des bases. — Les sulfates sont dé-

composés, à une température élevée, par les acides plus fixes que l'acide sulfurique, tels que l'acide phosphorique, l'acide borique et l'acide silicique. — Les sulfates en dissolution sont décomposés par les acides qui peuvent former avec la base un composé insoluble. Nous avons déjà indiqué ces réactions dans les lois de Berthollet (**428**).

Les bases agissent sur les sulfates comme sur les autres sels, en obéissant aux lois indiquées au § **429**.

458. Composition. — Les sulfates neutres contiennent trois fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base. On connaît aussi des bisulfates; leur formule est $MO,HO,2SO^3$.

459. État naturel. — Il existe un grand nombre de sulfates dans la nature. Les principaux sont les sulfates de chaux, de baryte, d'alumine et de magnésie.

460. Préparation. — On prépare les sulfates :

1° Par l'action du métal sur l'acide sulfurique étendu ou concentré; c'est le cas des sulfates de zinc et de mercure:

2° Par le grillage des sulfures naturels; c'est le cas des sulfates de fer et de cuivre;

3° Par l'action de l'acide sulfurique sur l'oxyde métallique ou sur un de ses sels à acide volatil; c'est ainsi qu'on prépare le sulfate de soude par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium;

4° Enfin, on prépare les sulfates insolubles ou peu solubles, par double décomposition; c'est ainsi qu'on obtient les sulfates de plomb, de sous-oxyde de mercure et d'argent.

SULFATE DE CHAUX (CaO,SO^3+2HO)

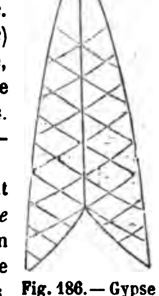
461. Propriétés. — Le sulfate de chaux existe, à l'état anhydre, dans la nature, CaO,SO^3 (*anhydrite*); mais il y est beaucoup plus abondant à l'état hydraté, CaO,SO^3+2HO, et constitue alors ce qu'on appelle le *gypse*, que l'on rencontre en amas considérables dans le voisinage du sel gemme ou dans les terrains tertiaires des environs de Paris (Pantin, Montmartre).

Le gypse se présente quelquefois en cristaux, groupés sous la forme de fers de lance (*fig.* 186) ou de lentilles plus ou moins aplaties. Ces cristaux peuvent être rayés par l'ongle; on peut les cliver en lames minces, incolores, transparentes.

Le plus souvent le gypse se présente en masses compactes de couleur blanc jaunâtre, formées par l'enchevêtrement de petits cristaux microscopiques; il est alors appelé communément *pierre à plâtre*.

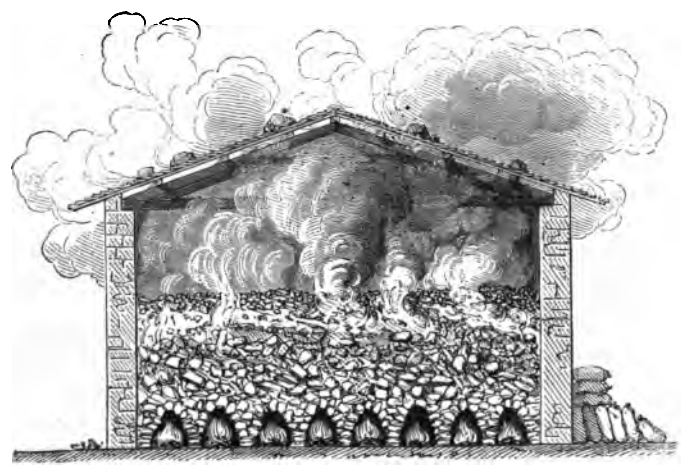
Le sulfate de chaux est très-peu soluble dans l'eau : un litre de ce liquide ne dissout guère que 2gr de sulfate. Cette dissolution, appelée *eau*

séléniteuse, est, comme nous l'avons vu (**60**), impropre à la cuisson des légumes et au savonnage; elle est indigeste — Les eaux qui alimentent les puits de Paris contiennent du sulfate de chaux.


Fig. 186. — Gypse en fer de lance.

462. Plâtre. — Le gypse chauffé perd son eau de cristallisation vers 130°, il constitue alors le *plâtre*. Cette matière, réduite en poudre et mélangée (*gâchée*) avec de l'eau, de manière à former une pâte fluide, se *prend* en une masse solide, composée de cristaux de sulfate hydraté, enchevêtrés les uns dans les autres. Cette propriété permet d'employer le plâtre comme mortier dans les constructions et pour le moulage.

Cuisson du plâtre. — On prépare le plâtre en chauffant la pierre à plâtre dans des fours appelés *fours à plâtre* (*fig*. 186), établis à l'entrée des carrières de gypse. On construit avec de grosses pierres à plâtre une série de petites voûtes, sur lesquelles on dispose d'autres pierres, de manière que les plus grosses soient toujours à la partie inférieure; des feux de fagots ou de broussailles allumés sous les voûtes élèvent peu à peu la température; au bout de 10 à 12 heures en


Fig. 187. — Four à plâtre.

moyenne, la calcination est terminée, ce que l'on reconnaît d'ailleurs à l'aspect de la matière. On démolit alors le tas, et on pulvérise tous le morceaux bien cuits.

Ce plâtre, réduit en poudre fine, doit être conservé à l'abri de l'humidité ; car s'il s'est peu à peu hydraté, il ne fait plus *prise* avec l'eau on dit qu'il est *éventé*.

Le plâtre ne doit pas être trop fortement calciné, sans quoi il ne reprend que très-lentement son eau de cristallisation.

STUC. — Le plâtre gâché avec une dissolution de colle forte *fait prise* beaucoup moins vite qu'avec l'eau, mais il acquiert plus de dureté et est susceptible d'acquérir un beau poli : il constitue alors le *stuc*. En ajoutant à la pâte des oxydes métalliques, on a des stucs colorés qui imitent le marbre, et avec lesquels on fait des lambris, des colonnes, etc.

PLÂTRE ALUNÉ. — On obtient une matière jouissant des mêmes propriétés que le stuc et résistant mieux aux intempéries de l'air en cuisant un mélange intime de pierre à plâtre et d'alun.

463. Sulfate de magnésie (MgO,SO^3+7HO). — Le sulfate de magnésie (*sel de Sedlitz, sel d'Epsom*) est incolore et d'une saveur très-amère. Il cristallise à la température ordinaire avec 7 équivalents d'eau. — Chauffé, il perd successivement toute son eau, puis fond au rouge, et se décompose au rouge blanc en laissant de la magnésie.

Le sulfate de magnésie est très-soluble dans l'eau, sa solubilité augmente avec la température.

Une dissolution bouillante de sulfate de magnésie traitée par une dissolution de carbonate neutre de soude donne un précipité gélatineux qui, en se desséchant, laisse une matière blanche, très-légère, connue sous le nom de *magnésie blanche* des pharmaciens ; sa composition est représentée par la formule $3MgO,CO^2+MgO,HO$.

Le sulfate de magnésie existe en dissolution dans les eaux minérales d'Epsom en Angleterre, de Sedlitz et de Pullna, en Bohême.

On admet qu'il est dû à la réaction de l'eau chargée de sulfate de chaux sur le carbonate de magnésie hydraté. On justifie cette explication en faisant filtrer lentement et à plusieurs reprises une dissolution saturée de sulfate de chaux sur une couche épaisse de carbonate de magnésie hydraté ; il se forme du carbonate de chaux insoluble et il passe une dissolution de sulfate de magnésie.

On peut obtenir le sulfate de magnésie en traitant par l'acide sulfurique le carbonate double de chaux et de magnésie (*dolomie*) que l'on trouve dans la nature.

ALUN ($KO,SO^3+Al^2O^3,3SO^3+24HO$)

464. Aluns en général. — L'alun ordinaire est un sulfate double d'alumine et de potasse ; il cristallise en octaèdres réguliers (*fig.* 188) ou en cubes et contient 24 équivalents d'eau. L'alun est toujours octaédrique

quand il cristallise dans une dissolution acide; il ne donne des cubes qu'en présence d'un excès d'alumine. C'est le type d'un groupe de corps isomorphes qu'on appelle *aluns*, et qui ne diffèrent de l'alun ordinaire qu'en ce que la potasse peut y être remplacée par un des autres alcalis, et l'alumine par un autre sesquioxyde, comme le sesquioxyde de chrome ou le sesquioxyde de fer. — Tous ces aluns contiennent 24 équivalents d'eau de cristallisation; tous cristallisent en octaèdres; ils peuvent exister en toute proportion dans un même cristal sans en altérer la forme.

465. Propriétés. — L'alun est un sel d'une saveur d'abord sucrée,







Fig. 188. — Alun octaédrique.

Fig. 189. — Alun calciné.

puis astringente. Il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid; aussi peut-il cristalliser soit par refroidissement, soit par évaporation; il forme facilement des dissolutions sursaturées.

L'alun fond dans son eau de cristallisation à 92°. Si on continue à élever la température, il perd peu à peu son eau et devient anhydre au rouge sombre. Pendant cette dessiccation, l'alun se boursoufle et forme une espèce de champignon blanc et spongieux (*fig.* 189) qui s'élève beaucoup au-dessus des bords du creuset. L'alun anhydre ainsi obtenu s'appelle *alun calciné*.

Chauffé à une température encore plus élevée, l'alun se décompose en donnant de l'acide sulfureux et de l'oxygène qui se dégagent; il reste dans le creuset un mélange d'alumine et de sulfate de potasse.

L'alun calciné avec du charbon très-divisé donne un mélange très-poreux l'alumine, de sulfure de potassium et de charbon qui s'enflamme spontanément à l'air humide (*pyrophore de Homberg*).

466. Préparation. — On prépare l'alun dans l'industrie par des procédés qui varient, suivant les produits naturels dont on peut disposer.

1° Par l'alunite. — Dans les environs de Rome et en Hongrie on trouve une pierre naturelle, l'*alunite*, composée d'alun ordinaire, combiné avec de l'alumine hydratée. Pour détruire cette combinaison insoluble et en extraire l'alun, il suffit de calciner modérément l'*alunite* et de la traiter ensuite par l'eau. Cette eau saturée d'alun est séparée par décantation de l'excès d'alumine et abandonnée dans les cristallisoirs, où elle fournit des cristaux *cubiques* légèrement colorés en rose par un peu de sesquioxyde de fer insoluble. C'est l'*alun de Rome*. — Cet alun, qui a pris naissance en présence d'un excès d'alumine, est très-pur; aussi a-t-il été longtemps recherché pour la teinture, où la présence de quantités, même très-petites, de sulfate de fer, détermine une altération des couleurs.

2° Par les argiles. — En France, en Angleterre et en Allemagne, on prépare l'alun en traitant les argiles par l'acide sulfurique. Les argiles pures formées de silicate d'alumine sont d'abord légèrement calcinées; elles perdent ainsi leur eau et deviennent plus facilement attaquables par les acides. On les mêle ensuite avec de l'acide sulfurique étendu de manière à avoir une densité à peu près égale à 1,5 et on maintient le mélange pendant plusieurs jours à une température d'environ 60° à 80°. La silice se dépose; l'alumine se dissout et forme du sulfate d'alumine, qui, mélangé avec du sulfate de potasse, donne de l'alun *octaédrique*.

3° Par les schistes pyriteux. — Dans quelques endroits, on utilise des schistes alumineux qui contiennent du bisulfure de fer, FeS^2 (*pyrite*).

Ces schistes, exposés à l'air humide, en absorbent peu à peu l'oxygène et se transforment en sulfate de fer et sulfate d'alumine. Ces sels, dissous et soumis à l'évaporation, donnent du sulfate de fer qui se dépose et du sulfate d'alumine qui reste en dissolution. En ajoutant à ces eaux mères du sulfate de potasse, on obtient de l'alun que l'on purifie par une seconde cristallisation.

467. Usages. — L'alun est employé dans la teinture, à cause de la propriété que possède l'alumine de former des *laques* avec les matières colorantes. Il sert également pour le tannage des cuirs, pour le collage du papier, pour clarifier le suif et pour apprêter les étoffes; il communique au plâtre des propriétés spéciales (**462**). On l'emploie en médecine comme astringent et comme caustique.

SULFATE DE ZINC (ZnO,SO^3+7HO)

468. Propriétés. — Le sulfate de zinc ou *vitriol blanc* est un sel d'une saveur métallique et désagréable. Il cristallise à la température ordinaire avec 7 équivalents d'eau; ses cristaux sont isomorphes avec ceux du sulfate de magnésie. Chauffé, il fond dans son eau de cristallisa-

tion, puis se déshydrate et se décompose enfin au rouge vif, en donnant de l'oxyde de zinc et de l'acide sulfurique mêlé d'un peu d'oxygène et d'acide sulfureux.

469. Préparation. — Usages. — Le sulfate de zinc s'obtient dans les laboratoires comme résidu de la préparation de l'hydrogène. — Dans l'industrie, on le prépare par le grillage du sulfure de zinc naturel (*blende*). Le produit de ce grillage est du sulfate de zinc, mêlé d'un peu de sulfate de fer. On calcine le mélange pour décomposer le sulfate de fer en acide sulfureux et sesquioxyde de fer insoluble ; il suffit ensuite de reprendre par l'eau et de faire cristalliser pour avoir du sulfate de zinc pur.

Le sulfate de zinc est employé en teinture et pour l'impression. Il sert en médecine dans les maladies des yeux.

SULFATE DE PROTOXYDE DE FER ($FeO,SO^3 + 7HO$)

470. Propriétés. — Ce sulfate, appelé communément *vitriol vert* ou *couperose verte*, a une saveur styptique et astringente. Il est très-soluble dans l'eau, surtout à chaud, et cristallise à la température ordinaire, en prismes obliques à base rhombe, de couleur vert émeraude, qui contiennent 7 équivalents d'eau. — Ces cristaux, exposés à l'air humide, absorbent peu à peu de l'oxygène et se recouvrent d'une couche ocreuse de sous-sulfate de sesquioxyde de fer. L'oxygène est encore plus rapidement absorbé quand le sel est en dissolution ; la coloration devient bientôt d'un brun jaunâtre.

Le sulfate de protoxyde de fer réduit les sels d'or, s'empare de leur oxygène et précipite l'or à l'état pulvérulent.

Chauffé, le sulfate perd 6 équivalents d'eau à 100°, il perd son dernier équivalent d'eau à 300° en devenant blanc ; au rouge, il se décompose en acide sulfureux, acide sulfurique et sesquioxyde de fer (**210**).

471. Préparation. — On prépare le sulfate de protoxyde de fer soit par l'attaque directe du fer au moyen de l'acide sulfurique étendu, soit par le grillage ou l'altération spontanée des pyrites. Ces sulfures naturels absorbent peu à peu l'oxygène de l'air humide et forment du sulfate de fer qui cristallise. Comme il contient souvent un peu de cuivre et un excès d'acide, on fait chauffer la dissolution avec de la limaille de fer ; celle-ci précipite le cuivre et donne, avec l'acide en excès, de l'hydrogène qui ramène à l'état de protoxyde le sesquioxyde formé au contact de l'air.

472. Usages. — Le sulfate de fer est employé en teinture pour produire du noir ou du gris, et pour préparer la cuve à indigo. Il sert à la fabrication du bleu de Prusse, de l'encre, de l'acide de Saxe, du colcothar, etc.

SULFATE DE CUIVRE ($CuO,SO^3 + 5HO$)

473. Propriétés. — Le sulfate de cuivre, ***vitriol bleu***, ou ***couperose bleue*** cristallise en gros prismes obliques à base parallélogramme d'un très-beau bleu. Ces cristaux se dissolvent dans l'eau, et lui donnent une saveur styptique et astringente. Chauffés, ils perdent d'abord quatre équivalents d'eau à la température de 100° environ, puis deviennent anhydres vers 200°. Ils constituent alors une poussière blanche qui redevient bleue au contact de l'eau. — A une température plus élevée, ils se décomposent en oxyde de cuivre, oxygène, acide sulfureux et acide sulfurique anhydre.

474. Préparation. — On peut préparer le sulfate de cuivre en chauffant du cuivre avec de l'acide sulfurique concentré comme si l'on voulait préparer de l'acide sulfureux ; mais la plus grande partie du sulfate de cuivre du commerce s'obtient en grillant à l'air les sulfures de cuivre naturels. L'oxygène absorbé les transforme en sulfate que l'on dissout dans l'eau et qui cristallise par évaporation.

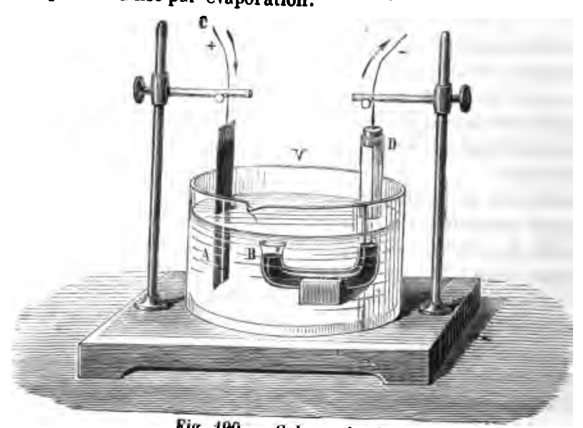


Fig. 190. — Galvanoplastie.

On utilise encore pour préparer de grandes quantités de sulfate de cuivre les feuilles de cuivre qui ont servi au doublage des vaisseaux, et qui ont été détériorées par l'action corrosive de l'eau de mer. Ces feuilles saupoudrées de soufre en fleur, sont chauffées à l'abri de l'air dans un four, où elles se recouvrent de sous-sulfure de cuivre, Cu^2S ; si on laisse ensuite arriver l'air, ce sulfure de cuivre se transforme en acide sulfureux et sulfate d'oxyde de cuivre. En trempant alors ces feuilles dans de l'eau chaude

légèrement acidulée, on dissout le sulfate de cuivre qui cristallise par évaporation. On recommence l'opération jusqu'à ce que tout le métal ait été attaqué.

475. Usages. — Le vitriol bleu est employé en teinture pour obtenir du noir ou du violet. Il sert en médecine pour cautériser; on l'utilise en agriculture pour *chauler* le blé.

Décomposé par le courant de la pile, il donne au pôle négatif, sur un moule conducteur N (*fig.* 190), un dépôt de cuivre métallique qui reproduit tous les détails du moule (*Galvanoplastie*).

Traité à l'ébullition par l'arsénite de soude, il donne un précipité vert d'arsénite de cuivre connu en peinture sous le nom de *vert de Scheele.*

CHAPITRE XI

GÉNÉRALITÉS SUR LES AZOTATES. — AZOTATE DE POTASSE. — POUDRE. — AZOTATE D'ARGENT.

AZOTATES

476. Propriétés physiques. — Les azotates neutres sont solides, inodores; ils sont tous solubles dans l'eau.

477. Propriétés chimiques. — La chaleur décompose tous les azotates. Les azotates alcalins fondent, puis se décomposent au rouge; ils donnent d'abord de l'oxygène et un azotite; chauffés davantage, ils se décomposent complétement en oxygène, azote et oxyde. Ce procédé est utilisé pour la préparation de la baryte. — Les autres azotates donnent de l'oxygène et de l'acide hypoazotique ou du bioxyde d'azote. C'est ainsi que par la décomposition de l'azotate de plomb nous avons pu obtenir l'acide hypoazotique (**144**).

478. Action des métalloïdes. — Les azotates étant réductibles par la chaleur, cèdent facilement leur oxygène aux corps combustibles. Nous examinerons en particulier l'action du soufre et celle du carbone dans quelques cas usuels.

Le *soufre*, en présence des azotates alcalins, donne, s'il est en quantité suffisante, un sulfate avec production d'azote et d'acide sulfureux :

$$KO,AzO^5 + 2S = KO,SO^3 + SO^2 + Az$$

Le *charbon*, mélangé en proportion convenable avec les azotates alcalins, donne un carbonate, de l'acide carbonique et de l'azote :

$$2KO\,AzO^5 + 5C = 2KO.CO^2 + 3CO^2 + 2Az$$

Avec les autres azotates, le résultat dépend de l'action du charbon sur les oxydes.

L'action du charbon sur les azotates explique la propriété qu'ils ont de *fuser* quand on les projette sur des charbons ardents. Ceux-ci, s'emparant rapidement de l'oxygène de l'acide azotique brûlent avec une extrême rapidité en dégageant de grandes quantités d'acide carbonique.

Un mélange en proportion convenable de nitre, de *soufre* et de *charbon*, donne une réaction intéressante sur laquelle nous aurons à revenir à propos de la poudre (**489**) ; il se dégage de l'acide carbonique et de l'azote. Le résidu est du sulfure de potassium :

$$KO,AzO^5 + S + 3C = KS + 3CO^2 + Az$$

479. Action des acides, des bases. — Les acides sulfurique phosphorique, etc., plus fixes que l'acide azotique, le chassent de ses combinaisons comme l'indiquent les lois de Berthollet (**428**). L'acide chlorhydrique tend à former un chlorure et de l'eau régale.

Les bases solubles déplacent les bases insolubles des azotates comme de tous les autres sels (**429**).

480. Composition. — Dans les azotates neutres, la quantité d'oxygène de l'acide est quintuple de celle de la base. — La formule de ces azotates est donc MO,AzO^5.

481. État naturel. — On trouve dans la nature les azotates de potasse, de soude, de chaux et de magnésie. L'azotate de potasse *s'effleurit* à la surface du sol dans les pays chauds. Les azotates de chaux et de magnésie se produisent dans les lieux humides et habités. L'azotate de soude se trouve en bancs épais au Chili.

482. Préparation. — On prépare en général les azotates :

1° Par l'action de l'acide azotique sur le métal ; *ex.* : azotate de cuivre, azotate de mercure, azotate d'argent.

2° Par l'action de l'acide sur un oxyde ou un carbonate, *ex.* : azotate de chaux, azotate de baryte, azotate de plomb.

AZOTATE DE SOUDE (NaO,AzO^5)

483. Propriétés.— Usages.— L'azotate de soude est solide, il cristallise en rhomboèdres ; il a une saveur fraîche et est déliquescent dans l'air humide. Il se décompose au rouge en azotite de soude et oxygène ; chauffé davantage, il donne de l'azote et un mélange de protoxyde et de tritoxyde de sodium.

Il existe en grande abondance au Pérou. On l'emploie pour préparer l'acide azotique. — La propriété qu'il possède d'attirer l'humidité de l'air ne permet pas de l'utiliser directement pour la fabrication de la poudre, mais on le transforme en azotate de potasse, en traitant à *chaud* une dissolution

concentrée d'azotate de soude par le chlorure de potassium : il se précipite alors du chlorure de sodium qu'on enlève au fur et à mesure ; la liqueur contenant l'azotate de potasse, laisse déposer ce sel en se refroidissant.

AZOTATE DE POTASSE (KO,AzO^5)

484. Propriétés. — L'azotate de potasse connu aussi sous les noms de *nitre* ou de *salpêtre*, cristallise en prismes hexagonaux, ordinairement groupés de manière à former des cannelures. Il a une saveur fraîche. — Il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid. Ainsi 100gr d'eau peuvent dissoudre 236gr de nitre, à 97°,7, tandis qu'ils n'en dissolvent que 10gr à 0°. — Soumis à l'influence de la chaleur, le nitre fond au-dessous du rouge, puis se décompose en oxygène et azotite de potasse. Si on chauffe davantage, il se décompose en azote et en protoxyde de potassium mêlé de tritoxyde.

Par suite de la facilité avec laquelle il cède son oxygène, l'azotate de potasse est un oxydant énergique : au contact des charbons ardents, il fuse en activant la combustion. — Un mélange de nitre avec du charbon ou du soufre ou du phosphore, projeté dans un creuset chauffé au rouge, brûle avec une vive lumière en donnant du carbonate ou du sulfate, ou du phosphate de potasse. Il agit donc, dans ces différents cas à la fois, par son oxygène et par sa base.

485. État naturel. — Extraction. — Le salpêtre est très-abondant dans la nature. On emploie pour l'extraire des procédés qui varient avec les conditions où on le rencontre.

1° Salpêtre des Indes. — Dans les pays chauds, comme le Bengale, l'Égypte, l'île de Ceylan, etc., on voit se former à la surface du sol, pendant la période de sécheresse qui suit la saison des pluies, des efflorescences cristallines qui sont presque entièrement formées d'azotate de potasse.

Pour recueillir ce salpêtre, on enlève la terre sur une profondeur de quelques centimètres et on la lessive. La liqueur ainsi obtenue est placée dans de grands bassins, où elle s'évapore rapidement sous l'influence de la chaleur solaire, en laissant déposer de gros cristaux d'azotate de potasse, qui constituent le *salpêtre brut des Indes*.

2° Lessivage des matériaux salpêtrés. — Dans les régions tempérées, le salpêtre se forme sur le sol et les murs des lieux humides, comme les caves, ou en présence des matières animales azotées, comme les écuries, les étables. Pour extraire le salpêtre de ces matériaux, on met dans une grande cuve un mètre cube de plâtras qui proviennent de la démolition des vieux murs, et on y verse la quantité d'eau nécessaire pour recouvrir toute la masse. Au bout de 12 heures on soutire l'eau, dont la moitié

environ s'écoule, le reste étant retenu par la matière qu'elle imbibe. On ajoute alors une quantité d'eau égale à celle qui s'est écoulée, et on recommence ainsi de 12 heures en 12 heures, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Les eaux de lavage ainsi obtenues, passent successivement dans d'autres cuviers semblables au premier, jusqu'à ce qu'elles soient assez concentrées.

Les *lessives* des matériaux salpêtrés contiennent, outre l'azotate de potasse, des azotates de chaux et de magnésie, ainsi que des chlorures de calcium, de magnésium et de sodium. Pour transformer tous les azotates en azotate de potasse, on filtre la lessive sur des cendres riches en carbonate et sulfate de potasse : il se dépose du sulfate de chaux et des carbonates de chaux et de magnésie. La liqueur ne contient plus que de l'azotate de potasse avec des chlorures de potassium et de sodium.

On peut, au lieu d'employer les cendres, dont le prix est élevé, traiter la lessive d'abord par de la chaux, qui précipite la magnésie, puis par du sulfate de soude qui précipite la chaux, à l'état de sulfate de chaux; et transformer ensuite l'azotate de soude en azotate de potasse par le chlorure de potassium.

La liqueur qui ne contient plus que de l'azotate de potasse et des chlorures de potassium et de sodium est mise à évaporer dans une grande chaudière en cuivre (*fig.* 191) maintenue à la température d'ébullition. A mesure que l'eau s'évapore, on ajoute de nouvelles quantités de liquide, de manière à maintenir la cuve pleine. Il se produit des dépôts boueux qui, entraînés par le mouvement ascendant du liquide le long des parois chauffées, viennent redescendre au milieu de la chaudière, où on a suspendu un petit chaudron destiné à les recevoir. On retire de temps en temps ce chaudron pour le débarrasser de son dépôt. Bientôt la liqueur est assez concentrée pour que le chlorure de sodium, qui n'est pas beaucoup plus soluble à chaud qu'à

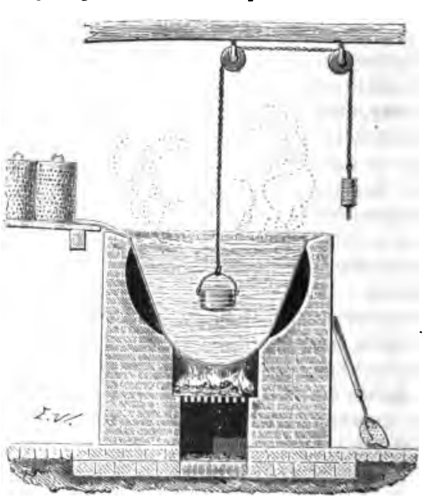


Fig. 191. — Concentration du nitre.

froid, commence à se déposer au fond de la chaudière; on l'enlève au fur et à mesure, et quand l'évaporation est assez avancée pour qu'une goutte du liquide se fige au contact d'un corps froid, on le décante dans des bassins, où la plus grande partie de l'azotate de potasse cristallise par refroidissement.

3° Nitrières artificielles. — Dans les contrées froides, on détermine artificiellement la production du nitre : pour cela on mêle des terres poreuses contenant de la chaux et des alcalis, avec du fumier, et on forme avec ce mélange des murs disposés perpendiculairement à la direction des vents dominants de la contrée où on opère. Ces murs sont arrosés de temps en temps avec de l'urine qui doit fournir des matières azotées et remplacer l'eau évaporée. Il se forme des efflorescences de salpêtre sur la partie la plus exposée à l'action du vent. On enlève alors les couches superficielles, et on les lessive. Les matières non dissoutes sont ensuite reportées sur la face opposée du mur, qui conserve ainsi la même épaisseur et ne fait que reculer peu à peu.

486. Raffinage. — Le salpêtre brut contient toujours des chlorures dont la déliquescence rend ce salpêtre impropre à la fabrication de la poudre. On le purifie par *le raffinage*. Cette opération consiste à traiter le salpêtre dans une chaudière en cuivre à la température d'ébullition, par une quantité d'eau suffisante pour dissoudre l'azotate de potasse, mais insuffisante pour dissoudre le chlorure de potassium et le chlorure de sodium, qui, à cette température, sont moins solubles que l'azotate Ces deux sels restent au fond de la chaudière; on les enlève avec des râteaux. On clarifie ensuite la liqueur avec de la colle, et on la fait refroidir dans des bassines, où on l'agite sans cesse de manière à empêcher la formation de gros cristaux qui emprisonneraient de l'eau mère. Les cristaux mis à égoutter dans des vases coniques sont arrosés avec une dissolution saturée d'azotate de potasse pur, qui déplace les dernières traces de chlorure. Le séchage du salpêtre se fait sur les fours qui servent au raffinage.

487. Phénomènes de la nitrification. — Un grand nombre de phénomènes peuvent intervenir dans la production du nitre. Dans les pays chauds, une des principales causes de cette production paraît être la combustion lente des matières organiques azotées anologues à l'*humus* et aux acides bruns des terres fertiles et du terreau, surtout lorsqu'à ces matières humiques se trouvent mêlées des débris de roches feldspathiques qui fournissent la potasse nécessaire à la formation du nitre.

L'oxydation directe des matières azotées, mise en évidence par M. Cloès et M. P. Thenard, intervient non-seulement dans les pays chauds mais encore dans les écuries, par exemple, ainsi que dans les étables et les caves. Il est bien clair qu'à ces causes de production du nitre vient encore s'ajouter l'action de l'acide azotique et des autres composés oxygénés de l'azote

produits dans les orages si fréquents des pays chauds ; ces corps entraînés par les pluies, se combinent avec les bases qu'ils rencontrent dans l'intérieur de la terre.

488. Usages. — L'azotate de potasse est principalement employé pour la fabrication de la poudre. On l'utilise aussi en médecine.

POUDRE

489. Propriétés. — La poudre est un mélange de soufre, de charbon et d'azotate de potasse.

Elle donne, en brûlant dans un espace limité, des gaz qui, portés à une très-haute température par la chaleur dégagée dans la combustion, acquièrent une grande force expansive et par suite exercent sur les parois une pression considérable qu'on utilise pour lancer des projectiles.

On obtient une *poudre* à la fois très-combustible et douée d'une grande force explosive, en mélangeant le nitre, le soufre et le charbon dans les proportions qui satisfont à la formule suivante :

$$KO,AzO^5 + S + 3C = KS + Az + 3CO^2$$

ou en poids : $101 + 16 + 18 = 55 + 14 + 66$

Le soufre remplit ici un double rôle, il augmente l'inflammabilité et empêche une partie de l'acide carbonique de rester en combinaison avec la potasse. Le charbon donne la puissance de projection, grâce au volume de gaz qu'il produit et à la haute température que développe sa combustion. — La poudre ainsi formée s'enflamme vers 300° et produit un volume de gaz qui, à 0° et sous la pression ordinaire, serait au moins 300 fois le volume de la poudre employée. Comme d'ailleurs la température développée dépasse 1200°, le volume devient au moins quadruple de ce qu'il serait à 0°.

Composition de la poudre de guerre. — Les différents essais faits pour arriver à la meilleure composition de la poudre, ont conduit à admettre dans tous les pays des mélanges qui s'éloignent peu du mélange théorique que nous venons d'indiquer. C'est ce que nous pouvons constater en comparant la composition de la poudre de guerre à la composition que donne la formule précédente :

POUDRE DE GUERRE.		POUDRE THÉORIQUE.	
Salpêtre. . . .	75,0	Salpêtre. . .	74,8
Soufre. . .	12,5	Soufre. . . .	11,9
Charbon. . . .	12,5	Charbon . . .	13,3
	100,0		100,0

En augmentant un peu la proportion théorique de soufre, on a donné à la poudre une inflammabilité un peu plus grande ; quant à sa force

explosive, elle ne se trouve pas diminuée, parce que le charbon employé contient toujours un peu d'hydrogène qui, en brûlant, produit une tempature très-élevée.

La présence de l'hydrogène explique comment le dosage de la poudre peut varier dans certaines limites, suivant la composition du charbon.

La composition de la poudre de chasse s'éloigne peu de celle de la poudre de guerre.

Quant à la poudre de mine, elle est moins riche en salpêtre; elle brûle moins vite et a une force explosive moindre; mais ces défauts ne sont pas un inconvénient considérable pour l'usage qu'on en fait.

POUDRE DE CHASSE.		POUDRE DE MINE.	
Salpêtre. . . .	76,9	Salpêtre. . . .	62,0
Soufre.	9,6	Soufre.	20,0
Charbon. . . .	13,5	Charbon. . . .	18,0
	100,0		100,0

490. Fabrication de la poudre. — Le salpêtre employé doit être raffiné et parfaitement exempt de chlorures qui le rendraient déliquescent. Le soufre en canon est préféré à la fleur de soufre, qui peut retenir un peu d'acide sulfureux ou d'acide sulfurique. Enfin le charbon doit être très-léger et préparé à basse température, soit dans des cylindres chauffés à 400°, soit dans des fosses. L'emploi des cylindres a l'avantage de donner un charbon de composition constante qui donne à la poudre une force explosive toujours la même, tandis que la composition du charbon dans les fosses a une composition variable avec la température produite.

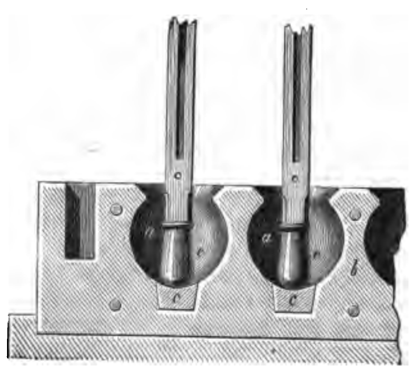


Fig. 192
Trituration de la poudre dans les mortiers.

Le charbon et le soufre pulvérisés sont mêlés au salpêtre, puis soumis à l'action des pilons (*fig.* 192), dans des mortiers en bois où on les arrose de temps en temps avec un peu d'eau. Quand la matière a été triturée pendant quatorze heures environ en passant dans les divers mortiers successifs, on en forme une galette que l'on réduit en grains, en la brisant convenablement sur un crible, puis on la porte au séchoir.

La poudre ainsi préparée doit être conservée à l'abri de l'humidité.

491. Combustion de la poudre. — La poudre réduite en poussière brûle très-lentement, la flamme ne se propageant qu'avec difficulté. Quand au contraire la poudre est en grains, la flamme pénètre facilement dans tous les interstices et met le feu très-rapidement à toute la masse. Les grains doivent d'ailleurs être assez petits pour que la combustion qui se propage de la surface au centre soit complète dans le temps que le projectile met à sortir de l'arme. Cette grosseur dépend donc de la composition de la poudre et de l'arme à laquelle elle est destinée.

La meilleure poudre pour une arme donnée est celle qui brûle complétement dans le temps que le projectile met à parcourir l'âme de la pièce de manière à lui imprimer, non instantanément, mais progressivement, toute la force de projection dont elle est susceptible.

AZOTATE D'OXYDE D'ARGENT (AgO,AzO^5)

492. Propriétés. — C'est un sel anhydre, cristallisé en lamelles qui appartiennent au prisme droit à base rhombe. Il est soluble dans son poids d'eau froide. — Chauffé au rouge sombre, il fond sans se décomposer; au rouge vif, il se décompose en laissant pour résidu de l'argent métallique.

L'azotate d'oxyde d'argent est un caustique énergique; il corrode la peau en y laissant une tache noire. — Fondu et coulé en petits bâtons dans une lingotière, il est employé pour ronger les chairs et constitue alors ce qu'on appelle la *pierre infernale*.

La propriété que possède l'azotate d'oxyde d'argent de se réduire au contact des matières organiques fait employer sa dissolution pour marquer le linge.

Pour préparer l'azotate d'oxyde d'argent, on dissout dans l'acide nitrique l'argent des monnaies. Il se forme de l'azotate d'oxyde d'argent et de l'azotate d'oxyde de cuivre. Si on chauffe le mélange au rouge sombre, l'azotate d'oxyde de cuivre se décompose seul, et laisse de l'oxyde de cuivre insoluble, mêlé à l'azotate d'oxyde d'argent fondu. Il suffit de reprendre par l'eau pour dissoudre le sel d'argent qui cristallise par évaporation.

CHAPITRE XII

CHLORURE DE CHAUX. — ARGILES. — POTERIES. — VERRES.

CHLORURE DE CHAUX

493. Propriétés. — Usages. — On donne dans le commerce le nom de chlorure de chaux à un corps solide, blanc, amorphe et pulvérulent qui répand à l'air une odeur analogue à celle du chlore. C'est un mélange d'*hypochlorite de chaux*, de chlorure de calcium et de chaux hydratée. Traité par l'eau, ce corps donne une dissolution d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium.

Les acides les plus faibles mettent en liberté l'acide hypochloreux qui décolore les matières organiques en agissant par son chlore et son oxygène naissant sur l'hydrogène des substances colorantes.

Le chlorure de chaux est employé dans l'industrie pour le blanchiment des toiles, pour décolorer les chiffons qui doivent servir à la fabrication du papier. On l'utilise pour désinfecter les fosses d'aisance et pour détruire les miasmes; pour assainir les amphithéâtres de dissection, les hôpitaux, etc.

On prépare le chlorure de chaux en faisant arriver un courant de chlore dans des chambres en maçonnerie où l'on a disposé des tablettes recouvertes de chaux hydratée et pulvérulente. Le produit ainsi obtenu est renfermé dans des tonneaux et livré au commerce.

ARGILES

494. L'argile pure est un silicate d'alumine hydraté, dont la formule est Al^2O^3,SiO^3+2HO. C'est une matière blanche, compacte, douce au toucher et difficilement fusible. Elle est plastique, c'est-à-dire qu'elle forme avec l'eau une pâte liante, facile à pétrir et à façonner. Cette pâte en se desséchant se contracte et se fendille; le retrait devient considérable quand on chauffe fortement l'argile. — Les argiles, après calcination, happent à la langue.

495. Origine. — État naturel. — L'argile provient de la décomposition du feldspath, silicate double d'alumine et de potasse, qui, sous l'influence prolongée de l'eau, se dédouble en silicate de potasse soluble, et en silice et silicate d'alumine insolubles.

$$KO,SiO^3+Al^2O^3,3SiO^3+2HO=KO,SiO^3+2SiO^3+Al^2O^3,SiO^3+2HO$$

L'argile pure appelée aussi *kaolin* ou *terre à porcelaine*, se trouve en grande abondance à Saint-Yrieix près Limoges, et en Saxe.

Les argiles ordinaires contiennent, outre la silice et l'alumine, des oxydes de fer ou de manganèse, ainsi que de la chaux et des alcalis; elles sont alors plus ou moins colorées en vert ou en jaune; leur fusibilité est d'autant plus grande, qu'elles contiennent plus de matières étrangères

On nomme argiles *plastiques* celles qui, délayées avec l'eau, donnent une pâte liante; sous l'influence de la chaleur, elles acquièrent une grande dureté sans fondre; telles sont celles de Dreux, de Montereau, etc. Elles servent à la fabrication des poteries réfractaires.

On appelle *smectiques* les argiles qui ne forment avec l'eau qu'une pâte peu liante, et qui fondent à une température élevée; on les emploie pour le dégraissage et le foulage des draps, sous le nom de *terre à foulon.*

Les argiles *figulines* sont des argiles qui doivent leur extrême fusibilité à la chaux et à l'oxyde de fer qu'elles contiennent. Ces argiles forment avec l'eau une pâte peu liante; elles servent à la fabrication des poteries grossières et des terres cuites. On les rencontre à Vanvres et à Vaugirard.

POTERIES

496. Composition. — L'argile forme la base de toutes les poteries grâce à sa plasticité et à la dureté qu'elle acquiert par la cuisson; mais elle ne peut pas être employée seule, parce qu'elle subit un retrait en se desséchant; on est obligé d'ajouter à l'argile un ciment, substance *dégraissante*, qui diminuant sa plasticité, diminue en même temps son retrait. On recouvre en général les poteries d'un enduit fusible, espèce de vernis destiné tantôt à rendre la poterie imperméable aux liquides, tantôt à lui donner une surface plus polie.

On divise les poteries en deux groupes : 1° les poteries dont la pâte a subi un commencement de ramollissement pendant la cuisson, et qui sont imperméables aux liquides; telles sont les *porcelaines* et les *grès;* 2° les poteries à pâte poreuse, telles que les *faïences* et les *poteries communes* ou *terres cuites.*

POTERIE DEMI-VITRIFIÉE

497. Porcelaines. — La porcelaine est fabriquée avec du kaolin (argile pure) mêlé avec du sable qui en diminue le retrait et du feldspath appelé *fondant*, qui lui fait éprouver un commencement de fusion et rend la masse translucide.

Ces matières, finement pulvérisées, sont délayées dans l'eau de manière

à former une pâte, que l'on malaxe pendant longtemps, afin de la rendre parfaitement homogène.

La pâte ainsi préparée est employée à la confection des divers objets ; le travail se fait soit *au tour*, soit par le *moulage* ou le *coulage*. Les pièces façonnées sont ensuite soumises à une première cuisson ou *dégourdi* qui les dessèche et leur donne un certain degré de consistance, tout en leur laissant une grande porosité. C'est alors qu'on les enduit de leur *couverte* qui doit s'étendre à la surface de la porcelaine demi-vitrifiée et y former une *glaçure*. Ce vernis est formé par la *pegmatite*, mélange de quartz et de feldspath, qu'on réduit en poudre impalpable, et qu'on délaye dans l'eau de manière à faire une bouillie claire ou *barbotine*. On plonge dans cette bouillie l'objet à vernir, et on l'en retire aussitôt ; l'eau est absorbée par la pâte, et laisse à la surface une couche mince d'une poudre vitrifiable.

Les pièces doivent alors subir la seconde cuisson. Pour cela on les place dans des *cazettes* ou cylindres en terre réfractaire (*fig.* 193) que l'on em-

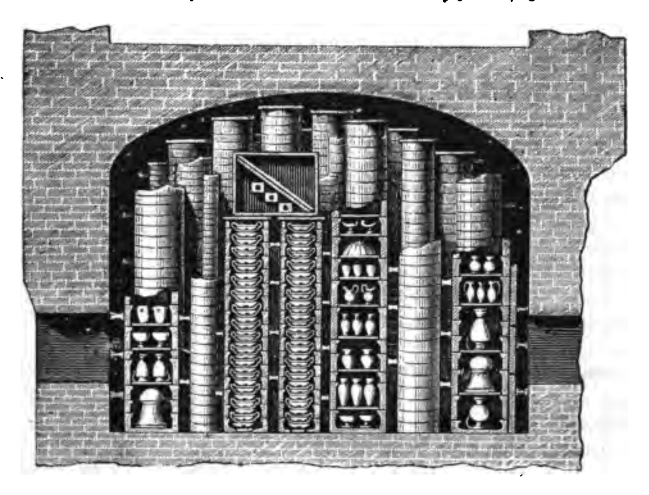


Fig. 193. — Pièces enfournées.

pile les uns au-dessus des autres dans le four. Ces cazettes protégent la surface de la porcelaine contre l'action de la fumée et des matières entraînées.

Le four à porcelaine est à trois étages. L'étage supérieur, où la température est la moins élevée, sert à dégourdir les pièces ; les deux autres étages, où s'opère la cuisson, sont chauffés par quatre foyers extérieurs

ou *alandiers*. Lorsque la cuisson est terminée, on laisse le four se refroidir très-lentement, puis on y pénètre par des ouvertures que l'on avait eu soin de murer avec des briques réfractaires au commencement de l'opération.

498. Grès cérames. — Les grès cérames diffèrent de la porcelaine en ce qu'ils ne sont pas translucides ; ils sont d'ailleurs comme elle, demi-vitrifiés, durs et imperméables.

Les grès sont formés avec des matériaux un peu moins purs que pour la porcelaine, aussi sont-ils en général légèrement colorés par de l'oxyde de fer. On les cuit à une très-haute température, et pour les vernir, on projette dans le four, lorsque la chaleur est maximum, une certaine quantité de sel marin humide. Le sel réduit en vapeur se décompose en présence de l'eau au contact des parois argileuses ; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme un silicate de soude qui, combiné au silicate d'alumine, produit un vernis fusible donnant aux grès leur lustre ordinaire.

POTERIE A PATE POREUSE.

499. Faïences. — Les faïences sont formées avec de l'argile plastique et du quartz réduit en poussière impalpable. Après avoir façonné les pièces, on les soumet à une première cuisson à haute température pour leur donner de la dureté, puis on les recouvre d'un vernis fusible formé de quartz, de carbonate de potasse et d'oxyde de plomb. Ce vernis fond pendant la seconde cuisson, et recouvre la surface d'une couche vitreuse et imperméable de silicate double de potasse et d'oxyde de plomb. Ce vernis transparent ne convient que pour les faïences fines dont la pâte est blanche. Pour les faïences communes, dont la pâte est colorée par de l'oxyde de fer, on emploie un véritable *émail*, vernis rendu opaque par de l'oxyde d'étain.

500. Poteries communes. — Les poteries communes employées dans les usages culinaires sont faites avec des argiles très-ferrugineuses mêlées de sable et de marne. Leur couverte est formée par un silicate double d'alumine et de plomb.

501. Terres cuites. — Les briques, les tuiles, les fourneaux portatifs, les moules à sucre, les pots à fleur, etc., sont faits avec des argiles marneuses mêlées de sable. La matière, réduite en pâte, est façonnée dans des moules ou sur le tour, puis soumise à la cuisson à une température peu élevée.

VERRES

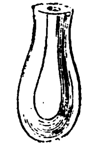
502. Propriétés physiques. — Les verres sont des corps transparents, doués d'un éclat caractéristique appelé *éclat vitreux*. Ils sont durs

et cassants. — Chauffés, ils se ramollissent, passent par tous les états de viscosité, et peuvent alors être travaillés comme de la cire.

Les verres sont des silicates doubles résultant de l'union d'un silicate alcalin (de potasse ou de soude) avec un silicate de chaux pour les verres ordinaires, ou un silicate de plomb pour le cristal. Le silicate alcalin seul serait fusible, soluble dans l'eau, et partant, très-altérable ; en le mêlant à du silicate de chaux on a un mélange peu fusible, qui n'a plus la solubilité du silicate de potasse, ni la tendance à la cristallisation du silicate de chaux. Le silicate de plomb augmente la fusibilité du verre et lui communique un *pouvoir réfringent* qui le fait rechercher pour beaucoup d'usages.

Trempe. — Le verre chauffé et refroidi brusquement se *trempe* et devient très-cassant. L'extrême fragilité du verre ainsi trempé se démontre à l'aide des *larmes bataviques* (*fig.* 194). Ce sont des larmes de verre terminées par une queue effilée ; on les obtient en laissant tomber dans l'eau froide des gouttes de verre fondu. — Si on vient à casser la pointe de ces larmes, toute la masse se réduit en poussière. Cet effet provient de ce que les molécules superficielles s'étant brusquement refroidies, le retrait du verre n'a pu se faire, et les molécules intérieures sont restées écartées d'une manière anormale. Cet équilibre instable se détruit dès que la résistance extérieure cesse en un point quelconque.— Les *fioles philosophiques* ou *flacons de Bologne* (*fig.* 195) qui sont fort épais et dont le refroidissement a été brusque, se réduisent de même en poussière, quand on laisse tomber dans leur intérieur un corps dur capable de les rayer.


Fig. 194. larme batavique.


Fig. 195. — Fiole philosophique.

On évite les inconvénients de la trempe en *recuisant* le verre.

503. Propriétés chimiques. — Les verres maintenus longtemps à une température voisine de celle de leur fusion perdent peu à peu leur transparence, ils se dévitrifient. Cette propriété est surtout très-développée dans le verre à bouteilles. Il devient rapidement opaque, blanc, très-dur et à peu près infusible ; il ressemble alors à de la porcelaine ; de là le nom de *porcelaine de Réaumur*, qu'on lui donne souvent.

L'oxygène et l'air secs n'ont pas d'action sur le verre.

Les corps réducteurs, comme le charbon, n'ont d'action que sur les verres à base de plomb.

L'eau froide agit à la longue sur le verre et lui enlève de l'alcali ; l'eau bouillante agit plus rapidement, aussi peut-on facilement constater

une réaction alcaline dans l'eau que l'on a fait bouillir quelques instants avec du verre pulvérisé. — L'air humide agit à la longue sur le verre, ainsi que le prouve l'altération des vitres dans les vieux bâtiments.

Les *alcalis* agissent lentement : ils dissolvent la silice du verre ordinaire. Les *acides* s'emparent des alcalis du verre et mettent en liberté de la silice gélatineuse. L'attaque du verre par l'acide fluorhydrique est utilisée dans les arts pour la gravure (**261**).

504. Verres ordinaires :

1° VERRE A VITRE. — C'est un silicate double de soude et de chaux obtenu en fondant ensemble 10 parties de sable fin avec 4 parties de craie blanche et 3 parties de carbonate de soude. Il a une couleur verdâtre quand on le regarde dans sa tranche ; on l'emploie comme verre à vitres et comme verre à glaces.

2° VERRE DE BOHÊME — Le verre de Bohême est un silicate double de potasse et de chaux ; on l'obtient par le mélange de 12 parties de quartz pur avec 6 parties de carbonate de potasse et 2 parties de chaux vive ; il est parfaitement incolore et transparent, léger, peu fusible, et peu altérable. Il sert à fabriquer les objets de gobeleterie tels que verres à boire, carafes, etc.

3° CROWN-GLASS. — Le crown-glass est un verre analogue au verre de Bohême ; il est plus riche que ce dernier en potasse et en chaux ; il est employé dans la fabrication des instruments d'optique.

4° VERRE A BOUTEILLES. — Le verre à bouteilles est fabriqué avec de l'argile, du sable ferrugineux, des cendres et des débris de verres de toute nature ; c'est un verre commun, fusible et altérable, même par le bitartrate de potasse que contient le vin. Il est coloré en vert par l'oxyde de fer.

505. Verres à bases de plomb :

1° CRISTAL. — C'est un silicate double de potasse et d'oxyde de plomb. On l'obtient en fondant ensemble 30 parties de *sable* pur, 20 parties de *minium* et 10 parties de *carbonate de potasse*. Il est d'une limpidité parfaite. Il est plus dense et plus réfringent que les verres ordinaires ; on ne l'emploie que pour la verrerie de luxe.

2° FLINT-GLASS. — Le flint-glass est une espèce de cristal ; il est plus riche en oxyde de plomb. On le prépare en fondant 10 parties de sable pur avec 10 parties de minium et 3 parties de carbonate de potasse. Il est employé avec le crown pour produire des lentilles achromatiques.

3° STRASS. — Le strass contient encore plus de plomb que les deux verres précédents ; c'est le plus dense et le plus réfringent de tous les verres. Il sert à imiter le diamant et les pierres précieuses.

4° ÉMAIL. — L'émail est un cristal rendu opaque par du bioxyde d'étain ou du phosphate de chaux.

506. Préparation du verre. — Les matières qui doivent entrer

dans la composition du verre, mélangées en général avec des débris de verre semblable, sont soumises à une première calcination appelée *fritte*, qui détermine un commencement de combinaison. La masse frittée est introduite chaude dans des creusets en terre réfractaire (*fig.* 196) chauffés au rouge vif, dans un fourneau circulaire.

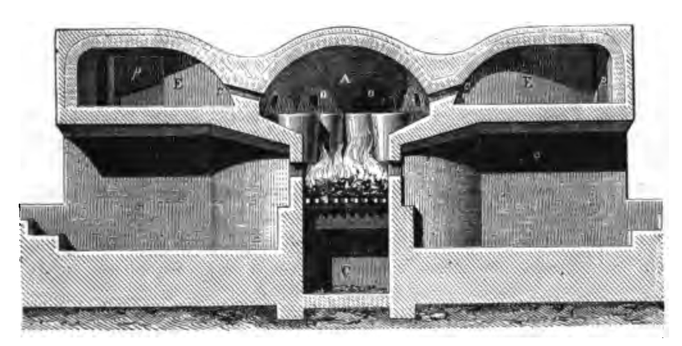


Fig. 196. — Four de verrerie.

Le mélange fond peu à peu, on a soin d'enlever au fur et à mesure les matières étrangères qui viennent à la surface former une écume connue sous le nom de *fiel du verre*. — Si la masse est un peu colorée par de l'oxyde de fer, on réussit à la décolorer par l'addition d'un peu de bioxyde de manganèse (*savon des verriers*). Au bout de 5 à 6 heures l'affinage est terminé.

Le verre, une fois affiné, est travaillé par *soufflage* ou par *moulage*, et le plus souvent par les deux procédés à la fois. L'objet, une fois fabriqué, est soumis au *recuit;* c'est-à-dire qu'on le réchauffe au rouge sombre dans un four où il met 12 heures à se refroidir, on évite ainsi le phénomène de la trempe.

CHAPITRE XIII

PRINCIPAUX GENRES DE SELS. — RÉACTIONS A EMPLOYER POUR RECONNAITRE LE GENRE D'UN SEL.

CARACTÈRES GÉNÉRIQUES

507. Azotates. — Les azotates fusent sur les charbons incandescents. Chauffés avec de l'acide sulfurique dans un tube fermé par un bout, ils

dégagent des vapeurs blanches d'acide azotique. Mêlés avec de l'acide sulfurique et de la tournure de cuivre ils donnent du bioxyde d'azote, qui, au contact de l'air, produit des vapeurs rutilantes.

508. Sulfates. — Les sulfates solubles donnent avec l'azotate de baryte un précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans l'eau et dans les acides azotique et chlorhydrique.

509. Carbonates. — Lorsqu'on traite un carbonate par un acide, il se produit une vive effervescence : le gaz incolore qui se dégage éteint les bougies et trouble l'eau de chaux.

510. Phosphates. — Les phosphates neutres à base alcaline sont seuls solubles. Les dissolutions neutres donnent avec l'azotate d'argent un précipité jaune, soluble dans l'acide azotique.

511. Borates. — Les borates alcalins sont seuls solubles dans l'eau ; lorsqu'on verse de l'acide sulfurique dans leurs dissolutions concentrées et chaudes, il se produit de l'acide borique en petites paillettes nacrées, qui se déposent par refroidissement. L'alcool dans lequel on délaye ces paillettes, brûle avec une flamme verte.

512. Silicates. — Les silicates alcalins sont solubles dans l'eau ; ils donnent avec l'acide chlorhydrique un dépôt de silice gélatineuse. Les silicates, chauffés avec du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique, dégagent un gaz fumant (fluorure de silicium) qui, au contact de l'eau, se décompose et produit un dépôt de silice gélatineuse.

513. Chlorures. — Les chlorures solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité blanc, qui devient violet à la lumière. Ce précipité insoluble dans l'acide azotique, se dissout dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude.

514. Bromures. — Les bromures solubles, traités par une dissolution de chlore, se colorent en jaune foncé. Le brome mis en liberté se rassemble, quand on agite la liqueur avec un peu d'éther.

515. Iodures. — Les iodures forment avec l'azotate d'argent un précipité jaune, insoluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

Quelques gouttes d'une dissolution de chlore versées dans une dissolution d'un iodure, mettent en liberté l'iode qui bleuit l'empoi d'amidon.

516. Fluorures. — Les fluorures, chauffés dans une capsule de platine avec de l'acide sulfurique concentré, dégagent des vapeurs d'acide fluorhydrique, qui attaquent le verre.

517. Sulfures. — Les sulfures solubles, traités par les acides, dégagent du gaz acide sulfhydrique, reconnaissable à son odeur d'œufs pourris. Ils précipitent les sels de plomb en noir.

Les caractères que nous venons d'indiquer servent de vérification ; quand on a trouvé le genre d'un composé à l'aide du tableau suivant :

Réactions à employer pour reconnaître le genre d'un sel.

Le sel solide traité par l'acide sulfurique.	donne à la température ordinaire un gaz ou une vapeur	incolore ou légèrement rougeâtre; acide fumant à l'air.	Ce gaz attaque le verre.		FLUORURE.
			Ce gaz n'attaque pas le verre. Si on ajoute du bioxyde de manganèse au mélange de l'acide et du sel, il se dégage	un gaz vert.	CHLORURE.
				une vapeur rouge.	BROMURE.
				une vapeur violette.	IODURE.
		incolore acide et ne fumant pas à l'air.	Le gaz a l'odeur des œufs pourris.		SULFURE.
			Le gaz a une odeur suffocante rappelant celle du soufre qui brûle.		SULFITE.
			Le gaz est inodore, il trouble l'eau de chaux.		CARBONATE.
	donne, sous l'influence de la chaleur, une vapeur incolore fumant à l'air. Si on ajoute du cuivre au mélange du sel et de l'acide, les vapeurs sont rouges.				AZOTATE.
	ne se décompose pas; on le dissout dans l'eau[1] et on ajoute à la dissolution concentrée, de l'acide chlorhydrique.	Il se forme un précipité cristallin.			BORATE.
		Il se forme un précipité gélatineux.			SILICATE.
		Il ne se forme pas de précipité; on reprend la dissolution du sel, et au lieu d'acide chlorhydrique on y verse du chlorure de barium.	Il se produit un précipité insoluble dans l'acide azotique.		SULFATE.
			Il se produit un précipité soluble dans l'acide azotique.		PHOSPHATE.

[1] Si le sel est insoluble dans l'eau, on le calcine avec du carbonate de soude; l'alcali forme avec l'acide du sel un composé soluble avec lequel on opère.

CHAPITRE XIV

CARACTÈRES DES SELS DES PRINCIPAUX MÉTAUX.

CARACTÈRES SPÉCIFIQUES

518. Sels de potasse et de soude. — Les sels de potasse et de soude ne précipitent ni par l'acide sulfhydrique, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque, ni par les carbonates alcalins. Les sels de potasse en dissolution concentrée donnent avec l'acide tartrique ou le sulfate d'alumine des précipités cristallins de bitartrate de potasse ou d'alun. Ils donnent avec le bichlorure de platine un précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium.—Les sels de soude ne précipitent par aucun des réactifs que nous venons d'indiquer, mais ils donnent avec l'antimoniate de potasse un précipité d'antimoniate de soude.

519. Sels ammoniacaux. — Les sels ammoniacaux sont isomorphes des sels de potasse. Comme eux, ils forment avec le bichlorure de platine un précipité jaune.

On les distingue facilement des sels de potasse, parce que, chauffés avec un alcali fixe, ils dégagent du gaz ammoniac, reconnaissable à son odeur et à son action sur le papier de tournesol rouge et humide.

520. Sels de chaux. — Les sels de chaux se distinguent des sels des métaux terreux en ce qu'ils ne précipitent pas par l'ammoniaque, par suite de la solubilité de la chaux. Ils se distinguent des sels alcalins en ce qu'ils précipitent par les carbonates alcalins.

L'acide sulfurique précipite seulement les dissolutions concentrées, ce qui distingue les sels de chaux de ceux de baryte.

L'oxalate d'ammoniaque donne, même dans les liqueurs très-étendues, un précipité d'oxalate de chaux insoluble dans les acides faibles.

Les sels de chaux colorent en rouge orangé la flamme de l'alcool.

521. Sels de magnésie. — Les sels de magnésie ne précipitent ni par l'acide sulfhydrique, ni par les sulfures alcalins. Ils précipitent par les carbonates de potasse ou de soude, ainsi que par la potasse ou la soude caustique. L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque ne précipitent que partiellement les sels de magnésie pure; ils ne donnent pas de précipité quand la dissolution du sel magnésien est additionnée d'une assez grande quantité de chlorhydrate d'ammoniaque.

Les sels de magnésie peuvent toujours être précipités par le phosphate de soude en présence du chlorhydrate d'ammoniaque.

522. Sels d'alumine. — Les sels d'alumine ont une saveur douce et astringente ; ils donnent un précipité d'alumine gélatineuse quand on les traite par l'ammoniaque ou par un carbonate alcalin. La potasse et la soude y produisent un précipité soluble dans un excès de réactif.

Quand on ajoute du sulfate de potasse à une dissolution concentrée et chaude d'un sel d'alumine, il se dépose pendant le refroidissement des cristaux octaédriques d'alun.

523. Sels de zinc. — Les sels de zinc sont incolores ou blancs. Leurs dissolutions, traitées par la potasse, la soude ou l'ammoniaque, donnent un précipité blanc d'hydrate d'oxyde de zinc, soluble dans un excès de réactif. Ils précipitent aussi en blanc par les carbonates alcalins. Ils donnent par le sulfhydrate d'ammoniaque un précipité blanc de sulfure de zinc caractéristique.

524. Sels de protoxyde de fer. — Les sels de protoxyde de fer sont verts quand ils sont hydratés, blancs quand ils sont anhydres. Leurs dissolutions s'oxydent au contact de l'air, en donnant un sel basique jaunâtre de sesquioxyde, qui se dépose sur les parois du vase.

Dans les sels de protoxyde de fer, les alcalis produisent un précipité gris verdâtre, qui se transforme en rouille. Les sulfures alcalins et le sulfhydrate d'ammoniaque donnent un précipité noir de sulfure de fer. Le cyanure jaune donne un précipite blanc qui bleuit à l'air. Le cyanure rouge donne un précipité bleu.

525. Sels de sesquioxyde de fer. — Les sels de sesquioxyde de fer sont jaunes ou rouges. Les alcalis y donnent un précipité jaune rougeâtre d'hydrate de sesquioxyde de fer. L'acide sulfhydrique les ramène à l'état de sels de protoxyde avec dépôt de soufre. Les sulfures alcalins produisent un précipité noir. Le cyanure jaune donne un précipité bleu. Le cynaure rouge ne donne pas de précipité.

526. Sels de cuivre. — Les sels de cuivre sont bleus ou verts ; ils ont une saveur métallique très-désagréable, et sont vénéneux.

La potasse et la soude y déterminent un précipité bleu d'hydrate.

L'ammoniaque donne un précipité qui se dissout dans un excès de réactif, en produisant une belle couleur bleue (*eau céleste*).

Le cyanure jaune donne un précipité brun, même dans les dissolutions très-étendues. L'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins donnent un précipité noir de sulfure de cuivre. Enfin une lame de fer, plongée dans une dissolution contenant un sel de cuivre, se recouvre d'une couche de cuivre métallique.

527. Sels de plomb. — La plupart des sels de plomb sont insolubles; l'azotate et l'acétate sont très-solubles.

L'acide sulfurique et les sulfates solubles y produisent un précipité blanc de sulfate de plomb insoluble; l'acide chlorhydrique et les chlorures y donnent un précipité blanc soluble dans l'eau bouillante.

L'iodure de potassium fournit un précipité jaune d'iodure de plomb. Avec l'acide sulfhydrique et les sulfures, on obtient un précipité noir.

Le zinc précipite le plomb en lames cristallines brillantes. Chauffés sur des charbons, les sels insolubles donnent du plomb métallique.

528. Sels d'étain. — La potasse produit dans les sels de protoxyde ou de bioxyde un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

Le zinc réduit le sel et détermine un dépôt d'étain métallique.

Pour distinguer les sels de protoxyde des sels de bioxyde, on emploie l'acide sulfhydrique. Ce gaz donne dans les sels de protoxyde un précipité brun marron, et dans ceux de bioxyde un précipité jaune clair.

529. Sels de mercure. — Les sels de mercure sont incolores quand ils sont neutres, et colorés en jaune quand ils sont basiques.

Une lame de zinc ou de cuivre plongée dans une dissolution d'un sel de mercure, se recouvre d'une tache blanche d'amalgame.

Les sels de sous-oxyde donnent avec la potasse et la soude un précipité noir de sous-oxyde de mercure.

L'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins y produisent un précipité noir. L'iodure de potassium donne un précipité vert.

L'acide chlorhydrique et les chlorures donnent un précipité blanc de sous-chlorure insoluble (calomel).

Les sels d'oxyde donnent avec la potasse un précipité jaune d'oxyde de mercure; avec l'iodure de potassium, ils produisent un précipité rouge d'iodure de mercure, soluble dans un excès de réactif.

L'acide sulfhydrique, versé lentement, produit d'abord un précipité blanc qui passe successivement au jaune, au brun et enfin au noir.

530. Sels d'argent. — Les sels d'argent sont incolores. Ils sont décomposés par les matières organiques et laissent un résidu noir.

La *potasse* et la *soude* donnent dans les sels d'argent un précipité brun, insoluble dans un excès de réactif. L'*ammoniaque* donne un précipité brun, soluble dans un excès de réactif.

L'*acide sulfhydrique* et les sulfures alcalins donnent un précipité noir.

L'*acide chlorhydrique* et les chlorures y donnent un précipité blanc.

Le fer, le zinc et le cuivre précipitent de ses dissolutions, l'argent en poudre grise. Le mercure le précipite et produit un amalgame cristallisé

531. Sels d'or. — Les sels d'or donnent avec le sulfate de protoxyde de fer un précipité pulvérulent d'or métallique.

Un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain y détermine un précipité violet, appelé *pourpre de Cassius.*

532. Sels de platine. — Les sels solubles de platine se reconnaissent par l'action du chlorure de potassium, qui donne un précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium, tandis que les sels de soude ne donnent pas de précipité. L'acide sulfhydrique donne un précipité noir, soluble dans les sulfures alcalins.

DÉTERMINATION DE LA BASE D'UN SEL

533. Réactions. — Cette détermination est fondée sur les réactions de l'acide sulfhydrique et des sulfures alcalins sur les dissolutions salines. — L'acide sulfhydrique, versé dans une dissolution saline *acidulée*, précipite le métal, s'il appartient à l'une des trois dernières sections, parce que les sulfures de ces métaux sont insolubles dans l'eau et indécomposables par les acides étendus; il ne donne pas de précipité, si le métal est de l'une des trois premières sections, parce que les sulfures de ces métaux sont solubles dans l'eau ou dans les acides même très-étendus; on a ainsi deux groupes distincts.

1er GROUPE. — Quand on a ainsi reconnu que le métal appartient à l'une des trois dernières sections, on traite par un sulfure alcalin le sulfure insoluble obtenu : il se dissout s'il peut jouer le rôle de *sulfacide* (or, platine, étain); il ne se dissout pas s'il ne peut jouer ce rôle (plomb, cuivre, mercure, argent). — Quelques réactions caractéristiques suffisent alors pour fixer la nature du sel.

2e GROUPE. — En versant dans la dissolution saline *neutre* un sulfure alcalin, on obtient un précipité si le métal est un métal terreux ou de la troisième section, on n'a pas de précipité si c'est un métal alcalin ou alcalino-terreux. — On achèvera la détermination du métal à l'aide de quelques réactions caractéristiques.

Remarque. Pour aciduler la liqueur au commencement de l'expérience, on choisit l'acide *chlorhydrique*, qui a l'avantage de dispenser de toute recherche ultérieure, si le sel est à base d'*oxyde de plomb*, de *sous-oxyde de mercure* ou d'*oxyde d'argent*. Dans ces cas, en effet, il se forme un précipité blanc de chlorure insoluble ou peu soluble. Si ce précipité est soluble dans une grande quantité d'eau, c'est un sel de plomb ; s'il y est insoluble, on le traite par l'ammoniaque, qui dissout le chlorure d'argent, et noircit sans le dissoudre le sous-chlorure de mercure.

Dans la liqueur acidulée par HCl, on verse de l'acide sulfhydrique.

- il se forme un précipité coloré, on le lave et on le traite par AzH^3,HS.
  - il se dissout. . . . . le sulfure était . . .
    - noir
      - la liqueur primitive traitée par le sulfate de fer
        - donne un précipité. **SEL D'OR.**
        - ne donne pas de précipité. . . . . . **SEL DE PLATINE.**
    - jaune. . . . . **SEL DE BIOXYDE D'ÉTAIN.**
    - brun. . . . . **SEL DE PROTOXYDE D'ÉTAIN**
  - il ne se dissout pas
    - le sulfure était noir, traité par l'acide azotique étendu,
      - il ne se dissout pas. . . . . **SEL D'OXYDE DE MERCURE.**
      - il se dissout; on traite la liqueur par l'acide sulfurique. .
        - il se produit un précipité blanc. . **SEL DE PLOMB.**
        - il ne se produit pas de précipité. . . . **SEL DE CUIVRE.**
- il ne se forme pas de précipité; la liqueur neutralisée est traitée par AzH^3,HS.
  - il y a un précipité.
    - noir. . . . . **SEL DE FER.**
    - blanc. . . . .
      - il s'est produit en même temps un dégagement de gaz HS. . . . . **SEL D'ALUMINE.**
      - il ne se produit pas de dégagement de gaz. **SEL DE ZINC.**
  - il n'y a pas de précipité; on traite la liqueur par le carbonate d'ammoniaque et on fait bouillir. . . .
    - il y a un précipité; on le redissout dans HCl, et on ajoute du carbonate d'ammoniaque . .
      - pas de précipité. . . . . **SEL DE MAGNÉSIE.**
      - précipité; on traite par l'acide sulfurique très-étendu
        - précipité insoluble. **SEL DE BARYTE.**
        - pas de précipité . . **SEL DE CHAUX.**
    - pas de précipité: on fait bouillir avec de la potasse. . .
      - il se dégage de l'ammoniaque. . . . . . . **SEL AMMONIACAL.**
      - il ne se dégage rien; on traite par $PtCl^2$ . . . . .
        - précipité jaune. . . **SEL DE POTASSE.**
        - pas de précipité . . **SEL DE SOUDE.**

CHIMIE ORGANIQUE

CHAPITRE PREMIER

NATURE DES MATIÈRES ORGANIQUES. — ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

NATURE DES MATIÈRES ORGANIQUES

534. Définitions. — On donne le nom de matières organiques, aux nombreux composés carbonés que l'on rencontre dans les végétaux et dans les animaux.

On appelle plus spécialement *substances organiques*, les substances végétales ou animales qui peuvent former des combinaisons cristallines ou se volatiliser à une température fixe, en un mot, présenter des propriétés physiques bien définies qui les rapprochent des composés de la chimie minérale. Tels sont l'alcool, le sucre, l'acide oxalique, la quinine.

On appelle *substances organisées* celles qui, comme l'amidon, la cellulose, la fibrine, l'albumine, ne cristallisent jamais, et ne peuvent pas, sans s'altérer, passer de l'état solide à l'état liquide, ou de l'état liquide à l'état de vapeur.

535. Composition. — Les substances végétales et animales présentent cette propriété remarquable de ne renfermer dans leur plus grand état de complexité que du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. Un grand nombre même, comme l'alcool, le sucre, etc., ne contiennent que du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène. Quelques-unes enfin, comme l'essence de térébenthine, sont formées uniquement de carbone et d'hydrogène.

A ces éléments viennent se joindre, mais très-rarement et en petite quantité, d'autres substances minérales dont nous signalerons l'existence.

536. Analyse élémentaire. — L'analyse élémentaire d'une matière organique a pour but de faire connaître la nature et les proportions des corps simples qui la constituent.

On y arrive en brûlant par l'oxygène le carbone et l'hydrogène, qui passent à l'état d'acide carbonique et d'eau. Du poids de ces composés on déduit le poids du carbone et de l'hydrogène. On sait, en effet, que 22^{gr} d'acide carbonique contiennent 6^{gr} de carbone, et que 9^{gr} d'eau renferme 1^{gr} d'hydrogène. — Si la matière contient de l'azote, on dose cet élément soit à l'état libre, soit à l'état d'ammoniaque. On sait que

1gr d'azote pèse, à 0° et sous la pression de 0m,76c, 0gr,00126, et que 17gr d'ammoniaque contiennent 14gr d'azote. — L'oxygène se dose dans tous les cas par différence.

Nous distinguerons dans l'analyse élémentaire d'une substance organique deux cas ; 1° celui d'une matière non azotée; 2° celui d'une matière azotée.

537. Analyse d'une matière non azotée. — La combustion se fait à l'aide de l'oxyde de cuivre, qui cède facilement son oxygène. Cette combustion s'opère dans un tube en verre peu fusible (*fig.* 197),

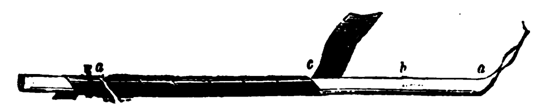


Fig. 197. — Tube à analyse.

qu'on entoure de clinquant pour soutenir ses parois. Ce tube a environ 50 centimètres de longueur et 15 millimètres de diamètre. Au fond, on place un peu de chlorate de potasse, qui sert à la fin de l'opération, puis en *ab* de la planure de cuivre oxydée. Dans l'espace *bc* on met la matière à analyser intimement mélangée avec de l'oxyde de cuivre pur. La partie *cd* est remplie d'un mélange d'oxyde de cuivre pulvérulent et de planure de cuivre oxydé, qui céderont de l'oxygène sans qu'on ait à craindre l'obstruction que pourrait produire l'oxyde pulvérulent.

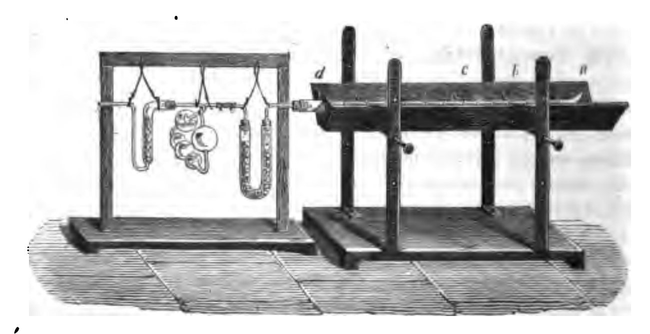


Fig. 198. — Analyse d'une matière non azotée.

Le tube ainsi rempli est placé (*fig.* 198) sur une *grille à analyse*, et on y adapte immédiatement un système de trois tubes, dont le premier, rempli de ponce imbibé d'acide sulfurique concentré, est destiné à absorber la vapeur d'eau ; le second est un tube de Liebig contenant une dissolution de potasse pour retenir l'acide carbonique ; le troisième ren-

ferme des fragments de potasse caustique destinés à arrêter l'acide carbonique qui aurait pu échapper au tube de Liebig.

L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe au rouge la partie *d*, puis on approche peu à peu les charbons de la partie qui contient la matière organique.

On règle l'opération de manière à ce que le dégagement de gaz se fasse lentement; quand il cesse complétement, on chauffe le chlorate de potasse, dont l'oxygène brûle les dernières portions de carbone, s'il y en a qui n'aient pas été attaquées, et balaye l'acide carbonique qui se trouve encore dans l'appareil.

Les trois tubes sont alors détachés; on avait eu soin de tarer le premier seul, puis les deux autres ensemble. L'augmentation du tube A donne le poids de l'eau formée; le $\frac{1}{9}$ de cette augmentation de poids est le poids de l'hydrogène. L'augmentation des deux autres tubes fournit le poids de l'acide carbonique; les $\frac{3}{11}$ de ce poids représentent le poids du carbone.

Exemple : 500^{milligr} d'une substance ont donné 300^{milligr} d'eau et 733^{milligr} d'acide carbonique. Le poids de l'hydrogène sera $\frac{300}{9} = 33^{\text{gr}},3$; le poids de carbone sera $733 \times \frac{3}{11} = 200^{\text{gr}}$, et par suite le poids de l'oxygène sera la différence entre 500^{milligr}, et la somme de ces deux poids, c'est-à-dire 267^{milligr}, ce qui, traduit en centièmes, donne :

Carbone.	40,00
Hydrogène..	6,6
Oxygène..	53,4
	100,00

538. Analyse d'une substance azotée. — L'analyse d'une matière azotée exige deux opérations distinctes. Dans la première, on dose le carbone et l'hydrogène; dans la seconde, on ne dose que l'azote. La première opération se fait, comme nous venons de le dire, avec cette seule différence qu'on place dans la partie antérieure du tube (qui doit avoir alors au moins 70^{c} de long) de la *planure de cuivre* destinée à décomposer les oxydes d'azote qui auraient pu se former. Si ces oxydes arrivaient jusqu'à la potasse, ils seraient en partie absorbés et rendraient impossible la détermination exacte du poids de l'acide carbonique.

La seconde opération se fait d'une manière différente, suivant qu'on veut doser l'azote en volume ou en poids.

1° Dosage en volume. — Pour doser l'azote en volume, on emploie un tube à combustion (*fig.* 199) de 1^{m} environ de longueur. Au fond du tube, on met du bicarbonate de soude, puis du bioxyde de cuivre, et le mélange de bioxyde avec la matière à analyser. On achève de remplir avec de la planure de cuivre, et on adapte à l'extrémité un tube à dégagement qu

vient plonger dans une petite cuve à mercure. On chauffe d'abord une partie du bicarbonate de soude; l'acide carbonique se dégage et balaye l'air contenu dans l'appareil. On met alors sur la cuve une éprouvette

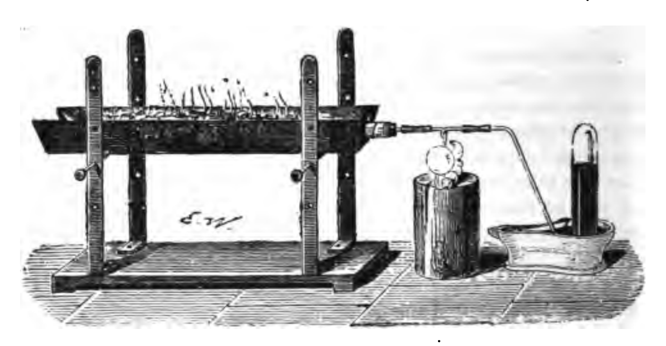


Fig. 199. — Dosage de l'azote en volumes.

pleine de mercure, et au sommet de laquelle on fait passer une dissolution de potasse. On procède ensuite à la combustion comme précédemment. L'azote se rassemble sous l'éprouvette, l'acide carbonique est absorbé par la potasse.

Quand la combustion est terminée, on chauffe le reste du bicarbonate de soude, de manière à balayer l'azote resté dans l'appareil.

On transvase le gaz sur la cuve à eau dans une éprouvette graduée. On note son volume, et on en déduit son poids en tenant compte de la température, de la pression et de la force élastique de la vapeur.

Le poids de l'azote est donné par la formule :

$$P = V \times 0^{gr},001257 \times \frac{1}{1+0,00367t} \times \frac{H-f}{760}.$$

2° Dosage en poids. — Le dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque se fait de la manière suivante; on introduit dans le tube à combustion (*fig.* 200)



Fig. 200. — Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque.

de l'acide oxalique, puis un peu de chaux sodée, et le mélange de la matière avec une nouvelle quantité de chaux sodée; on achève de remplir le tube

avec cette même substance. A l'extrémité du tube, on adapte un appareil à trois boules, dans lequel ôn a placé une dissolution d'acide sulfurique titré.

L'acide oxalique chauffé à la fin de l'opération donne de l'acide carbonique retenu par la soude et de l'hydrogène qui balaye l'ammoniaque.

En cherchant par les procédés alcalimétriques la quantité d'acide sulfurique restée libre, on connait la quantité d'ammoniaque, et par suite le poids de l'azote.

539. Détermination de la formule. — Pour compléter une analyse organique, il faut fixer sa formule en équivalents.

Un exemple fera comprendre comment on y arrive.

Supposons qu'on ait soumis à l'analyse 0gr,500 d'acide acétique cristallisable qui donnent 0gr,300 d'eau et 0gr,733 d'acide carbonique, on en déduit, comme nous l'avons montré plus haut (**537**), que la composition en centièmes est :

Carbone	40,0
Hydrogène.	6,6
Oxygène.	53,4
	100,0

Les rapports de ces quantités au poids de leurs équivalents respectifs sont entre eux comme les nombres d'équivalents qui entrent dans la composition de la substance. $\frac{40}{6}=6,6$; $\frac{6,6}{1}=6,6$; $\frac{53,4}{8}=6,6$ sont donc les rapports des équivalents; la formule est par suite CHO, ou un de ses multiples.

Pour trouver l'équivalent, on formera un sel neutre, l'acétate de plomb par exemple, et en cherchant quel est le poids d'acide qui est uni à un équivalent d'oxyde de plomb, on en déduit pour la formule de l'acide anhydre, $C^4H^3O^3$, et pour la formule de l'acide cristallisable, $C^4H^3O^3,HO$.

On arriverait par une méthode analogue à l'équivalent d'une base.

CHAPITRE II

ACIDES ORGANIQUES. — ACIDE ACÉTIQUE, OXALIQUE, TARTRIQUE, TANNIQUE. — BASES ORGANIQUES. — QUININE.

ACIDES ORGANIQUES

540. Origine et propriétés des acides organiques. — Un grand nombre d'acides existent tout formés dans la nature; tels sont l'a-

cide oxalique dans l'oseille, l'acide tartrique dans le jus du raisin, l'acide urique dans l'urine de certains animaux.

On peut d'ailleurs en produire artificiellement par l'action oxydante soit de l'acide azotique ou de l'acide chromique, soit d'un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse. — La présence d'un alcali, comme la potasse, détermine souvent, à l'aide de la chaleur, la formation d'un acide aux dépens d'une matière neutre.

ACIDE ACÉTIQUE ($C^4H^3O^3,HO$)

Équiv. en poids = 60 Équiv. en vol. = 4[vol]

541. Propriétés physiques. — L'acide acétique au maximum de concentration est solide au-dessous de 17°; il fond à cette température et bout à 120°. Son odeur est caractéristique et suffocante. Sa saveur est fortement acide, il est très-corrosif. Sa densité à l'état liquide est 1,063. La densité de sa vapeur est 2,08.

L'acide acétique étendu a une odeur agréable.

542. Propriétés chimiques. — Quand on fait passer de l'acide acétique en vapeur dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose en eau, acide carbonique et *acétone*, $C^6H^6O^2$,

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{2(C^4H^3O^3,HO)} = \underset{\text{Acétone.}}{C^6H^6O^2} + 2CO^2 + 2HO$$

La vapeur d'acide acétique s'enflamme au contact d'une bougie allumée et brûle avec une flamme bleue, il se produit de l'eau et de l'acide carbonique.

$$C^4H^3O^3,HO + 8O = 4HO + 4CO^2$$

L'acide acétique chauffé avec du cuivre au contact de l'air détermine la formation d'un acétate de cuivre; ce sel est très-vénéneux. — Chauffé avec un excès de base alcaline, il se décompose en acide carbonique qui se fixe sur la base et en protocarbure d'hydrogène qui se dégage (**113**).

543. État naturel. — L'acide acétique existe à l'état d'acétate de potasse, de soude ou de chaux, dans la séve de presque toutes les plantes et dans plusieurs liquides de l'économie animale.

544. Préparation de l'acide concentré. — On prépare l'acide acétique au maximum de concentration, en traitant l'acétate de soude desséché par l'acide sulfurique concentré et pur.

545. Origine et extraction de l'acide acétique étendu. — L'acide acétique se produit dans la distillation du bois et dans l'oxydation du vin ou de l'alcool au contact de l'air; il prend, dans ce cas, le nom de *vinaigre*. L'acétification de l'alcool peut se représenter par la formule suivante :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + 4O = 2HO + \underset{\text{Acide acétique}}{C^4H^3O^3,HO}.$$

La théorie de l'acétification est due à M. Pasteur. Il a démontré que l'oxydation est due à la présence d'une pellicule mince (*mycoderme du vinaigre*) à la surface du liquide alcoolique contenant des matières albuminoïdes et des phosphates. Ce mycoderme, en se développant au contact de l'air, prend l'oxygène pour le fixer sur l'alcool et transformer ce liquide en acide acétique. Il faut éviter que l'action se prolonge trop, car dès qu'il n'y a plus d'alcool, l'activité du mycoderme détermine l'oxydation de l'acide acétique lui-même et sa transformation en eau et acide carbonique.

Toutes les matières qui contiennent de l'alcool ou qui sont susceptibles de devenir alcooliques par la fermentation peuvent servir à la fabrication du vinaigre.

546. Usages de l'acide acétique et des acétates. — L'acide acétique au maximum de concentration est employé en photographie et dans les laboratoires. Le vinaigre de vin ou de bière est utilisé pour les usages culinaires.

L'acétate d'alumine est employé en teinture comme mordant.

L'acétate de plomb sert pour la préparation de la céruse (**453**) et pour celle de l'acétate d'alumine. Il sert de plus comme réactif dans les laboratoires.

L'acétate de cuivre est employé dans la teinture en noir. — Soumis dans une cornue à l'action de la chaleur, il donne de l'acide acétique concentré ou *vinaigre radical*.

L'acétate de fer préparé à l'aide du vinaigre de bois et appelé pour cette raison *pyrolignite de fer*, est employé pour la teinture en noir, et aussi pour conserver les bois (**568**).

ACIDE OXALIQUE ($C^4O^6,2HO + 4HO$)

547. Propriétés physiques. — L'acide oxalique est un corps solide, incolore, d'une saveur aigre et piquante. Il est soluble dans l'eau, surtout à chaud, et cristallise en prismes obliques à base rectangle.

548. Propriétés chimiques. — Soumis à l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation, et perd ensuite quatre équivalents d'eau. Sa formule est alors $C^4O^6,2HO$; c'est un acide bibasique. Si on continue à chauffer, il se volatilise en se décomposant partiellement en acide carbonique et oxyde de carbone. Il ne peut exister anhydre.

L'acide sulfurique concentré et chaud lui enlève toute son eau, et par suite le décompose en volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. — Nous avons utilisé cette réaction dans la préparation de l'oxyde de carbone.

L'acide oxalique est un réducteur énergique. Il décompose l'acide azo-

tique sous l'influence de la chaleur, et lui enlève un équivalent d'oxygène en passant à l'état d'acide carbonique.

En dissolution il réduit le chlorure d'or, avec dégagement d'acide carbonique et dépôt d'or métallique.

A la dose de 15 à 20 grammes l'acide oxalique est un poison énergique.

549. État naturel. — L'acide oxalique existe dans la nature. On le rencontre dans l'oseille à l'état de bioxalate de potasse (*sel d'oseille*). Il existe à l'état d'oxalate de soude dans les plantes marines qui servent à l'extraction de la soude ; à l'état d'oxalate de chaux, dans certains lichens et dans quelques calculs urinaires.

550. Extraction, préparation. — Pour extraire l'acide oxalique de l'oseille, on pile la plante dans un mortier, puis on la soumet à l'action de la presse. Le jus verdâtre obtenu est décoloré par de l'argile, puis filtré et évaporé ; il laisse déposer des cristaux de sel d'oseille qu'on peut purifier par plusieurs cristallisations. Pour retirer l'acide oxalique de ce sel, on le dissout, puis on le traite par l'acétate de plomb. L'oxalate de plomb précipité et bien lavé est ensuite traité par l'acide sulfurique ou l'acide sufhydrique. Le plomb se dépose à l'état de composé insoluble, la liqueur contient l'acide oxalique qui cristallise par évaporation.

On prépare artificiellement l'acide oxalique en traitant une partie de sucre ou d'amidon par 7 à 8 fois son poids d'acide azotique et 10 fois son poids d'eau. Quand la réaction est terminée, la liqueur en se refroidissant laisse déposer l'acide oxalique.

551. Usages. — L'acide oxalique est employé comme *rongeant* dans les fabriques d'indienne. Il sert à enlever les taches d'encre sur le linge, à nettoyer le cuivre. — La dissolution d'acide oxalique dissout le bleu de Prusse et donne une belle encre bleue. — En médecine on emploie l'acide oxalique pour faire des pastilles rafraîchissantes.

Le bioxalate de potasse peut souvent remplacer l'acide oxalique pour enlever, par exemple, les taches de rouille.

L'oxalate d'ammoniaque est employé comme réactif pour reconnaître la présence des sels de chaux, grâce à l'insolubilité de l'oxalate de chaux.

ACIDE TARTRIQUE ($C^8H^4O^{10},2HO$)

552. Propriétés. — L'acide tartrique est un corps solide, il cristallise en prismes obliques à base rhombe. Il se dissout facilement dans l'eau et lui communique une saveur acide agréable. — La dissolution d'acide tartrique exerce une action remarquable sur la lumière *polarisée*.

Sous l'influence de la chaleur, l'acide tartrique fond, puis perd deux équivalents d'eau et devient anhydre. Sous l'influence d'une température

plus élevée, il perd de l'eau et de l'acide carbonique en se transformant en acide pyrotartrique :

$$2\,(C^8H^4O^{10},2HO) = C^{10}H^6O^6,2HO + 6CO^2 + 4HO$$

Calciné au contact de l'air, l'acide tartrique se boursoufle, s'enflamme et brûle en répandant une odeur de caramel.

Les corps oxydants le décomposent à une température peu élevée.

L'acide tartrique peut se combiner avec un ou deux équivalents de base, remplaçant un ou deux équivalents d'eau. Il forme ainsi des sels dont la formule est :

$MO,HO,C^8H^4O^{10}$ *tartrates acides*

$2MO,C^8H^4H^{10}$ *tartrates neutres.*

553. État naturel, extraction. — L'acide tartrique existe à l'état de bitartrate de potasse ou de chaux dans le jus des raisins et de quelques autres fruits. — La croûte saline (*tartre*) qui se dépose dans les tonneaux où l'on conserve le vin, n'est autre chose que du bitartrate de potasse (*crème de tartre*), plus ou moins mêlé de matières colorantes.

Pour obtenir ce sel pur, on dissout le tartre dans l'eau bouillante, on le mêle avec un peu d'argile qui s'empare de la matière colorante, et on filtre ; le liquide incolore laisse déposer le sel en se refroidissant.

Pour extraire l'acide tartrique de la crème de tartre, on dissout ce sel dans l'eau bouillante, puis on y ajoute du carbonate de chaux ; il se forme alors du tartrate neutre de chaux qui se précipite et du tartrate neutre de potasse qui reste en dissolution. On décompose le tartrate neutre de potasse en ajoutant à la liqueur du chlorure de calcium ; tout l'acide tartrique se trouve précipité à l'état de tartrate de chaux. Ce tartrate de chaux lavé est traité par l'acide sulfurique étendu ; il se forme du sulfate de chaux insoluble et l'acide tartrique est mis en liberté. Cette liqueur filtrée et évaporée laisse déposer de l'acide tartrique qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

554. Usages. — L'acide tartrique est employé dans les laboratoires comme réactif des sels de potasse, grâce à la faible solubilité du bitartrate de potasse.

Dans les fabriques d'indiennes, on emploie l'acide tartrique aux mêmes usages que l'acide oxalique. On se sert aussi de la crème de tartre comme mordant.

L'acide tartrique est employé pour faire des boissons rafraîchissantes. On obtient une bonne limonade avec 2 grammes d'acide tartrique, 100 grammes de sucre et quelques gouttes d'essence de citron. L'acide tartrique et le bicarbonate de soude servent à la fabrication de l'eau de Seltz.

Le tartrate double de potasse et de soude ou *sel de Seignette* est employé en médecine comme purgatif.

Le tartrate double de potasse et d'antimoine ou *émétique* est un vomitif très-énergique à petite dose.

ACIDE LACTIQUE ($C^6H^5O^5,HO$)

555. Propriétés. — L'acide lactique est un liquide incolore de consistance sirupeuse et incristallisable; sa densité est 1,21. Il est inodore. Sa saveur est acide. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sous l'influence de la chaleur, il devient d'abord anhydre, puis se décompose à une température plus élevée.

L'acide azotique concentré le transforme en acide oxalique.

L'acide lactique dissout le phosphate de chaux. Versé dans du lait il en détermine la *coagulation*. En saturant l'acide on rend au lait sa fluidité première.

556. État naturel. — L'acide lactique existe à l'état libre dans le petit-lait, dans le jus aigre des betteraves et dans la choucroute. Il s'est formé aux dépens du sucre, sous l'influence d'un ferment spécial auquel on a donné le nom de *ferment lactique*. — On rencontre également cet acide dans le sang, dans l'urine des animaux ainsi que dans quelques végétaux.

557. Usages. — L'acide lactique étendu, porté à l'ébullition avec de la limaille de fer, donne du lactate de fer employé en médecine comme fortifiant. On a essayé d'utiliser la solubilité du phosphate de chaux dans l'acide lactique, pour dissoudre certains calculs urinaires.

ACIDE TANNIQUE OU TANNIN

558. Propriétés. — L'acide tannique pur est un corps solide d'un blanc jaunâtre, sans odeur, d'une saveur très-astringente, soluble dans l'eau et incristallisable.

La dissolution d'acide tannique exposée au contact de l'air en absorbe l'oxygène, se colore et se transforme en acide *gallique*[1] avec dégagement d'acide carbonique.

La dissolution de tannin précipite la plupart des matières animales, telles que la gélatine, l'albumine. Elle forme avec la peau des animaux une combinaison imputrescible qui n'est autre chose que le cuir ordinaire.

L'acide tannique précipite presque toutes les dissolutions salines. Il forme avec les sels de sesquioxyde de fer un précipité noir qui est la base

[1] L'acide gallique chauffé perd de l'acide carbonique et se change en acide pyrogallique. Ces deux acides sont utilisés en photographie.

de l'encre ordinaire. Avec les sels de protoxyde de fer, il ne donne rien d'abord, mais au contact de l'air la liqueur se colore peu à peu et finit par passer au noir, par suite de l'absorption de l'oxygène par le protoxyde de fer.

559. État naturel, extraction. — Le tannin existe dans l'écorce de la plupart des arbres et en particulie dans l'écorce du chêne, de l'orme, du marronnier, etc. ; il existe aussi dans la *noix de galle*.

Pour extraire le tannin de la noix de galle, on emploie un appareil à *déplacement* (*fig.* 201) formé d'une allonge en verre dont le col s'engage dans le goulot d'un flacon. On place dans l'allonge d'abord un tampon d'amiante, puis de la noix de galle pulvérisée, et on achève de remplir avec de l'éther ordinaire; on ferme à l'aide d'un bouchon à l'émeri la partie supérieure de l'allonge. L'eau de l'éther dissout peu à peu le tannin en filtrant à travers la noix de galle, et on obtient au fond du flacon deux couches de liquide, l'inférieure sirupeuse de couleur ambrée est chargée de tannin; celle de dessus, moins colorée, est de l'éther privé d'eau. On lave le liquide sirupeux avec de l'éther, puis on évapore dans le vide ou à une température inférieure à 100°.



Fig. 201. — Préparation de l'acide tannique.

560. Usages. — Les propriétés du tannin donnent naissance à des applications importantes :

Tannage des peaux. — L'écorce de chêne est utilisée dans la mégisserie pour le tannage des cuirs. Les peaux bien lavées et nettoyées sont débarrassées des poils par une macération dans un lait de chaux ; c'est ce qui constitue le *débourrage*. Après le débourrage vient le gonflement, destiné à distendre les peaux, de manière à les préparer à recevoir l'action du *tan*. Ce gonflement se fait à l'aide d'une dissolution de tan aigri, d'abord faible, puis de plus en plus forte. On prend ensuite les peaux ainsi gonflées et on les place dans une grande fosse, en couches successives, séparées par de la poudre d'écorce de chêne ou tan, et on arrose le tout. Le tannin se dissout peu à peu et se combine avec la peau. Il faut renouveler deux fois le tan à trois mois d'intervalle. — Les peaux, au sortir des fosses, sont desséchées à l'air et soumises au corroyage.

Fabrication de l'encre. — On prépare l'encre ordinaire avec de la noix

de galle. Pour avoir une bonne encre, on fait dissoudre 1 kilogramme de noix de galle pulvérisée dans 14 litres d'eau; on filtre et on ajoute à la liqueur claire d'abord 500 grammes de gomme arabique, puis un dissolution de 500 grammes de sulfate de fer (couperose verte) dans deux litres d'eau. On agite le mélange et on l'abandonne jusqu'à ce qu'il ait pris une belle teinte noire. — On donne du brillant à l'encre en y ajoutant un peu de sucre.

ALCALIS ORGANIQUES

561. Généralités. — Sertuerner a le premier tiré du règne organique une substance cristalline ayant les caractères des alcalis. Depuis la découverte de cette substance appelée *morphine* et tirée de l'opium, on a trouvé dans les végétaux un grand nombre d'autres alcalis, tels que la *nicotine* dans le tabac, la *strychnine* dans la noix vomique, la *quinine* et la *cinchonine* dans l'écorce des quinquinas. — Indépendamment de ces alcalis naturels, on prépare par des réactions de laboratoire un grand nombre d'alcalis artificiels.

Tous ces alcalis naturels ou artificiels se comportent comme l'ammoniaque, ils peuvent s'unir directement aux hydracides, mais ils ne se combinent avec les oxacides qu'en prenant un équivalent d'eau.

Les alcalis naturels sont en général solides et fixes. Quelques-uns cependant sont liquides et volatils comme la nicotine. — Ils sont peu solubles dans l'eau, mais très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ils ont une saveur âcre et amère.

Ce sont des poisons très-énergiques, c'est à leur présence que certaines plantes doivent leurs propriétés vénéneuses.

Tous ces alcalis contiennent de l'azote, aussi se décomposent-ils sous l'influence de la chaleur en dégageant des vapeurs ammoniacales. Nous n'étudierons ici qu'un alcali très-important par ses applications.

QUININE ($C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}$)

562. Propriétés. — La quinine a été découverte en 1820 par Pelletier et Caventou; c'est une poussière blanche, cristalline, inodore, d'une saveur amère, très-peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa dissolution aqueuse verdit le sirop de violette.

Elle forme avec presque tous les acides des sels cristallisables. Le plus important de ces sels est le sulfate de quinine, employé en médecine comme fébrifuge.

563. État naturel, extraction. — La quinine existe ainsi que la cinchonine dans l'écorce des quinquinas, où ces deux bases sont saturées par un acide organique auquel on a donné le nom d'acide *quinique*.

Le quinquina gris ne contient presque que de la cinchonine, le quinquina jaune contient surtout de la quinine, enfin le quinquina rouge contient des proportions à peu près égales des deux alcalis.

Pour préparer la quinine on emploie de préférence le quinquina jaune. L'écorce pulvérisée est épuisée à la température de l'ébullition par l'acide chlorhydrique étendu. La liqueur, filtrée et traitée par la chaux en excès, laisse déposer la quinine, la cinchonine et les matières colorantes. Ce précipité, desséché par pression, est épuisé par l'alcool bouillant qui ne dissout que la quinine. La solution alcoolique soumise à l'évaporation laisse un résidu qui traité par l'acide sulfurique faible, donne des cristaux de sulfate de quinine brut. On les décolore par le noir animal et on les purifie par plusieurs cristallisations.

Pour extraire la quinine de ce sulfate, il suffit de traiter le sel par l'ammoniaque; la quinine précipitée est redissoute dans l'alcool, d'où elle se dépose en cristaux par la simple addition d'eau.

564. Usages. — La quinine ou plutôt le sulfate de quinine est employé en médecine comme fébrifuge.

CHAPITRE III

CELLULOSE. — BOIS. — FÉCULE. — AMIDON. — DEXTRINE.

CELLULOSE ($C^{12}H^{10}O^{10}$)

565. Propriétés. — La cellulose est une substance blanche, solide, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les huiles fixes ou volatiles.

Elle forme les parois des cellules et des vaisseaux de toutes les plantes. La cellulose est à peu près pure dans le coton, le papier, le vieux linge et toutes les fibres qui ont subi de nombreux lavages.

Les acides et les alcalis étendus sont sans action sur la cellulose.

L'acide sulfurique concentré transforme à froid la cellulose en un corps isomère, soluble dans l'eau, appelé *dextrine;* une action plus prolongée transforme la dextrine en un principe sucré le *glucose.*

Pour faire l'expérience, on traite de la charpie par de l'acide sulfurique concentré. La matière noircit et devient gommeuse. Au bout de 24 heures, on sature l'acide sulfurique par de la craie, puis on filtre et on évapore. La liqueur fournit de la glucose.

Traitée par l'acide azotique concentré, la cellulose se transforme en un produit explosible le coton-poudre.

Pour préparer le coton-poudre, on fait un mélange à équivalents égaux

d'acide azotique et d'acide sulfurique concentrés, puis lorsque le liquide est refroidi, on y plonge du coton. Après une immersion de 15 minutes. on enlève le coton, on le lave à grande eau et on le fait sécher avec précaution.

Le coton-poudre est du coton dans lequel de l'eau a été remplacée par de l'acide azotique

$$\underset{\text{Cellulose}}{2(C^{12}H^{10}O^{10})} + 5AzO^5,HO = \underset{\text{Coton-poudre}}{C^{24}H^{15}O^{15},5AzO^5} + 10HO$$

On peut également avoir, par l'action ménagée de l'acide azotique, deux autres composés analogues :

$$C^{24}H^{16}O^{16},4AzO^5 \text{ et } C^{24}H^{17}O^{17},3AzO^5$$

Ce dernier, dissous dans l'éther, constitue le *collodion* employée en chirurgie et surtout en photographie ; c'est un liquide sirupeux qui, étendu sur un corps, laisse, par suite de l'évaporation de l'éther, une pellicule adhérente, insoluble dans l'eau.

La cellulose est attaquée par les dissolutions concentrées de chlore ou d'hypochlorite alcalin, elle subit alors une véritable combustion. Aussi ne doit-on employer que des dissolutions étendues dans le blanchiment des tissus par le chlore ou les hypochlorites.

La cellulose est soluble dans la dissolution ammoniacale d'oxyde de cuivre (**341**); on pourra toujours la reconnaître à ce caractère.

560. Usages. — La cellulose constitue les fibres végétales et tout le squelette des plantes ; c'est avec elle que l'on fabrique les tissus de chanvre, de lin et de coton, ainsi que le papier.

BOIS.

567. Composition du bois. — Le bois est formé de deux substances, la cellulose et la matière incrustante ; cette dernière recouvre entièrement les parois des cellules végétales ; elle est généralement colorée en rouge ou en brun.

La matière incrustante est plus abondante dans les bois durs que dans les bois tendres, dans un même bois elle existe en plus grande quantité dans le cœur que dans l'aubier ; c'est elle qui constitue les concrétions pierreuses de certaines poires. — Elle est plus riche en carbone et en hydrogène que la cellulose, aussi développe-t-elle beaucoup plus de chaleur en brûlant.

La matière incrustante est soluble dans l'eau de chlore et dans les alcalis, elle brunit sous l'action des acides.

Le bois est plus dense que l'eau ; s'il flotte sur ce liquide, c'est grâce à l'air que contiennent ses pores.

Soumis en vase clos à l'action de la chaleur, le bois donne naissance

à des produits volatils dont les plus importants sont : l'acide acétique, le goudron et l'esprit-de-bois. Chauffé au contact de l'air, le bois brûle avec flamme et laisse un résidu, appelé cendre, qui est composé de carbonate de potasse, de silice et d'alumine.

Les bois durs brûlent moins vite et avec moins de flamme que les bois tendres.

568. Altération et conservation des bois. — Le bois, exposé à l'air humide, subit à la longue une véritable combustion lente, et se convertit en une masse friable qu'on appelle *humus* ou *terreau*. — Cette décomposition du bois est activée par les insectes et par les végétaux inférieurs, qui trouvent dans les matières azotées les aliments nécessaires à leur développement.

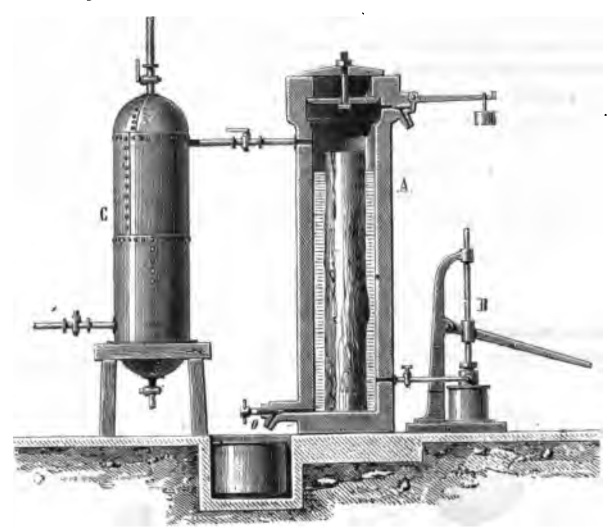


Fig. 202. — Injection du bois (Procédé Bréant).

Pour protéger le bois contre ces causes de destruction, il faut faire pénétrer dans son tissu des matières antiseptiques, qui le rendent imputrescible et vénéneux. — Les substances que l'on emploie le plus fréquemment sont : le pyrolignite de fer, le sulfate de cuivre, le chlorure de zinc et le goudron.

Pour introduire ces matières dans le bois, on peut employer divers procédés :

1° On profite de l'aspiration vitale (procédé Boucherie) : pour cela on

fait sur l'arbre debout une incision circulaire que l'on fait communiquer avec un récipient rempli de la dissolution antiseptique. Peu à peu le liquide s'élève à travers les conduits de la sève et pénètre les différentes parties du tronc et des branches.

2° On entoure l'extrémité inférieure de l'arbre récemment abattu avec un sac imperméable contenant la substance préservatrice soumise à une assez forte pression; celle-ci déplace peu à peu la séve et imprègne toute la masse du bois.

3° On obtient une pénétration plus complète (procédé Bréant) en plaçant les bois qu'on veut injecter dans un grand cylindre de fonte A (*fig.* 202) où l'on fait pénétrer ensuite de la vapeur d'eau qui chasse l'air et gonfle le tissu végétal. Il suffit de fermer alors l'ouverture qui amène la vapeur et de laisser refroidir l'appareil mis en communication par un tube avec la dissolution antiseptique. Le vide se fait et le liquide remplit tout le cylindre en pénétrant dans les fibres du bois. — On rend la pénétration plus complète en comprimant le liquide à l'aide d'une pompe B, sous une pression de 10 atmosphères.

Coloration. — Ces divers procédés peuvent également servir à la coloration des bois. Une dissolution d'acétate de cuivre donne des bois colorés en vert. En injectant successivement une dissolution de sel de fer et une dissolution de noix de galle, on obtient une coloration noire, etc.

FÉCULE, AMIDON ($C^{12}H^{10}O^{10}$)

569. Propriétés. — On appelle substance amylacée, une matière formée de petits granules ovoïdes (*fig.* 203) insolubles dans l'eau froide,



Fig. 203.
Grains de fécule.

Fig. 204.
Gonflement d'un grain de fécule.

et qui gonflent (*fig.* 204) dans l'eau bouillante en formant l'*empois*. — L'iode colore cette matière en bleu. Cette réaction est caractéristique. La

coloration disparaît à la température de 60° et reparaît par refroidissement. — La matière amylacée prend le nom de *fécule*, lorsqu'on la retire de la pomme de terre ; elle prend le nom d'*amidon*, lorsqu'elle provient des fruits des céréales (froment, seigle, orge, maïs, riz), ou des légumineuses (haricots, lentilles, pois, etc.).

Chauffé à 200°, l'amidon se transforme en une substance de même composition élémentaire, mais soluble dans l'eau, et qu'on appelle *dextrine*. L'acide sulfurique étendu change l'amidon d'abord en dextrine, puis en glucose.

Les alcalis transforment, à la température ordinaire, l'amidon et la fécule en empois.

Traité par l'acide azotique à la température de l'ébullition, l'amidon donne de l'acide oxalique.

570. Extraction de la fécule de pomme de terre. — Les tubercules sont lavés, puis soumis à l'action d'une râpe qui les réduit en pulpe. La pulpe tombe sur un tamis où un courant d'eau continu détermine la séparation entre la fécule qui passe à travers le tamis et les débris de cellules qui restent sur la toile. Les grains de fécule, entraînés par l'eau, sont reçus dans des cuves où ils se déposent. Cette fécule, bien lavée, est mise à égoutter sur du plâtre, qui en absorbe l'humidité. On la dessèche d'abord par un courant d'air froid, puis par un courant d'air chaud.

571. Extraction de l'amidon du blé. — Le blé renferme de l'amidon, avec une substance azotée qu'on appelle gluten. L'extraction de l'amidon du blé peut s'obtenir par deux procédés différents :

1° On délaye les farines dans des eaux *sures* ayant déjà servi à d'autres opérations. Au bout d'un certain temps, une fermentation se développe, le gluten se détruit, tandis que l'amidon se dépose au fond des cuves. Le dépôt lavé et tamisé est ensuite séché, d'abord à l'air libre, puis à l'air chaud. — Ce procédé est très-bon pour les farines avariées ; appliqué aux bonnes farines, il a l'inconvénient de détruire le gluten, qui pourrait être utilisé. — Il donne, dans tous les cas, des émanations fétides et insalubres.

2° On retire l'amidon des bonnes farines en délayant celles-ci avec de l'eau, de manière à en former une pâte que l'on soumet à un lavage méthodique, dans un pétrin garni de toiles métalliques. L'eau et l'amidon passent à travers les toiles, et il reste du gluten, que l'on emploie pour la confection du vermicelle, des pâtes d'Italie, etc.

DEXTRINE ($C^{12}H^{10}O^{10}$)

572. Propriétés. — La dextrine, dont la composition est la même que celle de l'amidon, est une substance d'un blanc jaunâtre soluble dans

l'eau et formant avec elle une matière agglutinante analogue à la gomme. Elle doit son nom à la propriété qu'elle possède de dévier à droite le plan de polarisation de la lumière. La dextrine donne avec l'iode une coloration rouge fauve. Sous l'influence des acides étendus, elle s'empare de quatre équivalents d'eau et se convertit en *glucose* ($C^{12}H^{14}O^{14}$).

573. Préparation. — On prépare la dextrine :

1° Chaleur seule. — En portant l'amidon (**569**) à une température de 200° ;

2° Acides étendus. — En chauffant la fécule avec de l'eau et de l'acide sulfurique. Il faut avoir soin d'arrêter l'opération dès que la liqueur refroidie ne se colore plus en bleu par l'iode : une action prolongée transformerait la dextrine en glucose.

3° Orge germé. — L'orge germé mis en suspension avec de l'amidon dans de l'eau à la température d'environ 70°, détermine la transformation de l'amidon en dextrine. Ce résultat est dû à l'influence d'un principe particulier appelé *diastase*, qui s'est développé dans la germination de l'orge.

574. Usage. — La dextrine est employée dans les arts pour l'apprêt des tissus, pour le gommage des couleurs, pour préparer les boissons mucilagineuses et les bandes agglutinatives employées en chirurgie.

CHAPITRE IV

SUCRE ORDINAIRE. — GLUCOSE. — FERMENTATION ALCOOLIQUE. — BOISSONS FERMENTÉES. VIN. — BIÈRE. — CIDRE. — FARINE. — PANIFICATION.

SUCRES

575. Propriétés caractéristiques. — On donne le nom de sucres à des substances douées d'une saveur douce, et susceptibles de donner de l'alcool et de l'acide carbonique quand on les met en contact avec la *levûre de bière* fraîche.

Il y a deux espèces de sucres ; 1° Les sucres facilement cristallisables, dont le sucre ordinaire (sucre de betteraves, de cannes) est le type ; 2° les sucres difficilement cristallisables, dont le type est le *glucose* (sucre d'amidon, etc.).

Tous ces sucres, chauffés vers 200°, se transforment en caramel ; projetés dans un creuset chauffé au rouge, ils brûlent avec une flamme bleue. — L'acide azotique les transforme en acide oxalique, puis en acide carbonique. — Ils sont plus solubles dans l'eau que dans l'alcool.

Ces sucres agissent sur la *lumière polarisée*. Le sucre ordinaire et le

glucose dévient à droite le plan de polarisation; on dit qu'ils sont *dextrogyres*; le sucre, quand il a été *interverti* (par un acide ou autrement), dévie à gauche, il est *lævogyre*.

SUCRE ORDINAIRE ($C^{12}H^{11}O^{11}$)

576. Propriétés. — Le sucre ordinaire est un corps solide, blanc, inodore, et dont la densité est environ 1,6. Il est soluble dans la moitié de son poids d'eau froide et en toute proportion dans l'eau bouillante. Cette dissolution concentrée abandonne par refroidissement des prismes droits à base rhombe qui constituent le *sucre candi*.

Évaporée rapidement, la dissolution concentrée de sucre se prend par refroidissement en une masse *amorphe* et transparente connue sous le nom de *sucre d'orge*, ainsi nommé parce qu'autrefois on employait pour le faire une décoction d'orge. Le sucre d'orge perd peu à peu sa transparence et repasse à l'état de sucre *cristallisé*.

Chauffé vers 220°, le sucre perd deux équivalents d'eau, et se transforme en un corps brun ($C^{12}H^{9}O^{9}$), le caramel. A une température plus élevée, il se décompose complétement et laisse comme résidu du charbon pur, très-léger. — L'action prolongée de la chaleur sur le sucre en dissolution le change en *sucre interverti* ($C^{12}H^{12}O^{12}$) *lævogyre*. Les acides étendus déterminent très-rapidement cette transformation.

Ce n'est qu'après avoir ainsi pris un équivalent d'eau que le sucre ordinaire commence à fermenter.

L'acide azotique change le sucre en acide oxalique.

Le sucre ordinaire forme avec les bases énergiques, telles que la potasse, la chaux ou l'oxyde de plomb, des composés définis analogues aux sels et qu'on appelle des sucrates.

577. État naturel. — Le sucre ordinaire existe tout formé dans la canne à sucre, dans la betterave, dans la séve de l'érable, du bouleau, et dans tous les sucs végétaux qui ne contiennent pas d'acide libre. On l'extrait de la canne à sucre ou de la betterave

578. Extraction du sucre de canne. — Les tiges de la canne à sucre sont soumises à une pression graduée entre des cylindres qui en expriment tout le jus. Le ligneux (*bagasse*) qui sort des cylindres est employé comme combustible.

Défécation. — Le jus ou *vesou* est chauffé dans une première chaudière avec un peu de chaux éteinte; cette base se combinant avec les matières albuminoïdes et colorantes, forme des produits insolubles qui s'élèvent à la surface en écume épaisse. Cette opération constitue la *défécation*.

Cuite. — Le jus ainsi clarifié est décoloré par le noir animal, puis concentré dans des chaudières à double fond où l'on peut raréfier l'air de manière à activer l'évaporation sans trop élever la température. On évite ainsi les pertes qui résulteraient de la transformation d'une grande partie

du sucre ordinaire en sucre *incristallisable* sous l'influence d'une chaleur prolongée.

Cristallisation. — Quand la concentration est suffisante, on met le sirop à cristalliser dans des tonneaux percés de trous qui sont d'abord bouchés. Le sucre se précipite par refroidissement en petits cristaux qui constituent le sucre brut ou *cassonade*. Le liquide qui s'écoule au moment où on débouche les ouvertures est soumis à de nouvelles cuites et à de nouvelles cristallisations.

Mélasses. — Les portions de sirop qui se refusent à toute nouvelle cristallisation sont connues sous le nom de *mélasses;* on les utilise pour la fabrication du rhum et d'autres liqueurs. La proportion de mélasse, c'est-à-dire de sucre rendu incristallisable par la cuisson, est d'autant plus petite que l'opération s'est faite à plus basse température.

L'extraction du sucre de canne est une des plus grandes sources de richesse des colonies, des Indes et de l'Amérique.

579. Extraction du sucre de betterave — La betterave blanche ou betterave de Silésie fournit le jus le plus riche et le plus facile à extraire ; elle contient environ 10 pour 100 de son poids de sucre.

Ces betteraves, nettoyées et bien lavées, sont soumises à l'action d'une râpe mécanique qui les réduit en pulpe. Cette pulpe, introduite dans des sacs de laine, est comprimée à l'aide d'une presse hydraulique qui en extrait la plus grande partie du jus. Ce jus est immédiatement soumis à la défécation. Il est ensuite décoloré par filtration à travers du noir animal en grain, et chauffé par la vapeur dans les chaudières de *cuite* où l'air est raréfié. Quand la concentration est suffisante, on laisse refroidir jusqu'à ce que la cristallisation commence, et on verse alors le liquide dans des moules de forme conique reposant sur leur pointe, percée d'un trou préalablement bouché avec un tampon de linge. Au bout d'environ deux jours, on enlève le tampon pour laisser égoutter les mélasses. On retourne ensuite le moule et on détache le sucre.

L'extraction du sucre de betterave est une des grandes industries du nord et du nord-est de la France.

Clairçage. — On diminue la coloration du sucre brut par le clairçage, qui consiste à verser à la partie supérieure du pain de sucre de la *claircc* ou sirop saturé qui, ne pouvant plus dissoudre de sucre, entraîne les matières étrangères.

580. Raffinage. — Pour avoir du sucre parfaitement blanc il faut le soumettre au *raffinage*. Cette opération consiste à dissoudre à chaud le sucre de cannes ou le sucre de betteraves ou un mélange de ces deux sucres dans 30 pour 100 de leur poids d'eau. Une fois la dissolution effectuée, on clarifie la liqueur en y ajoutant 5 pour 100 de noir animal en poudre et 2 pour 100 de sang de bœuf. On procède ensuite à une filtration sur du noir animal en grains et enfin à la cuite.

Le sirop convenablement concentré est reçu dans des moules coniques dont la pointe placée en bas est percée d'une petite ouverture. Au moment où la cristallisation commence, on agite le liquide afin que la solidification se fasse bien également en tous les points. Après la cristallisation et l'égouttage, on procède au *terrage*, qui consiste à placer à la partie supérieure du pain de sucre une bouillie d'argile, dont l'eau, filtrant à travers le sucre, entraîne le sirop coloré qui s'écoule au dehors. Deux terrages suffisent pour rendre le sucre parfaitement blanc.

GLUCOSE ($C^{12}H^{14}O^{14}$)

581. Propriétés. — Le glucose ou sucre d'amidon est une matière d'un blanc jaunâtre que l'on trouve dans le commerce, soit en masse amorphe molle, soit en masse confusément cristallisée. Sa saveur est moins sucrée que celle du sucre ordinaire; il sucre trois fois moins. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa formule est $C^{12}H^{14}O^{14}$. Il peut fermenter après avoir perdu 2 équivalents d'eau et s'être transformé en sucre interverti $C^{12}H^{12}O^{12}$.

La chaleur le transforme en caramel. L'acide azotique le décompose en acide oxalique et acide saccharique. Il se combine avec les bases énergiques.

Le glucose réduit facilement les sels de cuivre et en précipite du sous-oxyde de cuivre. On a tiré de cette réaction un moyen de le distinguer du sucre ordinaire : on fait une liqueur d'épreuve (*liqueur de Fromherz*) avec du bitartrate de potasse, de la potasse et du sulfate de cuivre mélangés en proportion convenable. Pour reconnaître si un sucre contient du glucose, il suffit de porter à l'ébullition une certaine quantité de cette liqueur et d'y ajouter le sucre à essayer. S'il contient du glucose, on verra la liqueur se troubler et bientôt laisser déposer un précipité rouge de sous-oxyde de cuivre (Cu^2O).

582. État naturel. — Le glucose existe à la surface de certains fruits secs, tels que les pruneaux, les raisins secs; il se trouve en quantité notable dans l'urine des personnes atteintes de la maladie du *diabète*.

583. Préparation. — On prépare le glucose en faisant réagir de l'acide sulfurique très-étendu sur la fécule à la température de l'ébullition. La fécule se transforme d'abord en dextrine, puis en glucose. Quand la transformation est complète, ce que l'on reconnait à ce que la liqueur refroidie ne se colore plus par l'iode, on sature l'acide par de la craie qui détermine un précipité de sulfate de chaux; on filtre à travers du noir en grains. La liqueur, évaporée jusqu'à ce qu'elle marque 45° Baumé, donne par le refroidissement le glucose en masse. Si l'on avait moins concentré la liqueur, elle aurait pu, en se refroidissant lentement dans des tonneaux, donner le glucose granulé qui est plus pur que le glucose en masse.

584. Usages. — Le glucose est employé pour la fabrication de la bière et de l'alcool, ainsi que pour l'amélioration des vins trop peu alcooliques.

FERMENTATION ALCOOLIQUE

585. Caractères.—Les différents sucres dissous dans l'eau éprouvent sous l'influence de la levûre de bière, une transformation remarquable à laquelle on a donné le nom de *fermentation*.

Dans cette opération, il se dégage de l'acide carbonique, tandis que la liqueur perd sa saveur sucrée et acquiert une odeur vineuse. — Cette liqueur soumise à la distillation laisse passer de l'*alcool* étendu d'eau; elle contient, en outre, une petite quantité d'acide *succinique* et de *glycérine*. Les produits les plus abondants de la fermentation sont l'acide carbonique et l'alcool. Gay-Lussac avait même cru qu'ils se produisaient seuls par le dédoublement du sucre interverti, suivant la formule

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 4CO^2 + 2C^4H^6O^2$$

586. Nature et mode d'action de la levûre de bière. — Jusque dans ces derniers temps on admettait avec M. Liebig que la fermentation alcoolique consistait en un simple dédoublement du sucre dû à l'action catalytique exercée sur lui par une matière organique azotée en décomposition.

M. Pasteur a démontré que loin d'être un phénomène de contact, dû à une matière morte, la fermentation du sucre est un acte corrélatif de la vie d'un végétal microscopique; ce végétal composé de globules groupés en chapelets (*fig.* 205) et susceptibles de se reproduire par bourgeonnement a besoin pour se développer de rencontrer les éléments des matières albuminoïdes et minérales qui avec la cellulose entrent dans sa constitution. Si ces matières existent dans le liquide sucré, comme dans le jus du raisin ou dans le moût de la bière, la levûre se développe et la fermentation se produit. Si ces matières n'existent pas (eau sucrée pure par exemple), il n'y a ni développement de la levûre ni fermentation; mais il suffit pour déterminer ce double phénomène d'ajouter à la dissolution de sucre, un sel ammoniacal et des

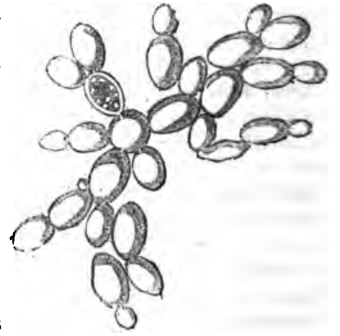


Fig. 205. — Levûre de bière.

phosphates terreux ; aussitôt les globules de levûre de bière se développent, se multiplient, et le sucre fermente. En même temps la matière minérale se dissout peu à peu et l'ammoniaque disparaît. L'ammoniaque s'est donc transformée dans la matière complexe qui entre dans la composition de la levûre de bière en même temps que les phosphates donnent aux globules nouveaux leurs principes minéraux. Quant au carbone, il est fourni par le sucre.

BOISSONS FERMENTÉES

Presque tous les sucs végétaux contiennent des matières sucrées et amylacées, associées à des substances albuminoïdes et minérales, susceptibles de contribuer au développement de la fermentation alcoolique. C'est sur ce fait que repose la fabrication des boissons alcooliques ou fermentées, parmi lesquelles nous étudierons spécialement le vin, la bière et le cidre.

587. Vin. — Le vin résulte de la fermentation du jus du raisin. Les raisins mûrs sont portés dans de grandes cuves en bois où on les foule avec les pieds.

Le jus du raisin ainsi écrasé ne tarde pas à entrer en fermentation ; il se produit un bouillonnement causé par le dégagement de l'acide carbonique qui, soulevant peu à peu la pulpe du grain et la grappe, les réunit à la surface sous forme de croûte (*chapeau*).

Lorsque la fermentation se ralentit et que le bouillonnement a cessé, on soutire le vin pour le mettre en tonneaux, et on comprime le résidu ou marc au moyen d'une presse. La fermentation continue lentement dans les tonneaux dont on a eu soin de laisser la bonde ouverte pour permettre au gaz acide carbonique de se dégager.

Le vin s'éclaircit peu à peu, les débris du ferment, tenus en suspension, se déposent au fond du tonneau, avec l'excès de matière colorante et de bitartrate de potasse, le tout constituant ce qu'on appelle la *lie*. Le vin est alors soutiré de nouveau, puis enfin collé avec du blanc d'œuf ou de la gélatine ; l'albumine, en se coagulant sous l'influence de l'alcool et du tannin, entraîne toutes les matières qui troublaient encore la transparence du vin.

Vins blancs. — Le vin blanc est souvent fabriqué avec des raisins blancs ; mais beaucoup de vins blancs sont obtenus avec des raisins noirs. La matière colorante réside dans les pellicules des grains ; elle ne se dissout dans le jus du raisin que quand celui-ci contient de l'alcool ; si donc on sépare le jus des pellicules avant toute fermentation, on aura un moût capable de donner du vin blanc. Pour arriver à ce résultat, on soumet les raisins à l'action d'un pressoir qui sépare immédiatement le jus inco-

lore de la rafle et des pellicules colorées. Le moût fermente comme à l'ordinaire, mais ne se colore pas. Les vins blancs contiennent moins de tannin que les vins rouges ; on les clarifie avec de la colle de poisson.

Quand le raisin n'est pas arrivé à maturité complète, le moût que l'on en extrait n'est pas assez riche en sucre ; on le *bonifie* en y ajoutant du glucose.

VINS MOUSSEUX. — On obtient les vins mousseux, ceux de Champagne, par exemple, en les mettant en bouteille, avec un peu de sucre candi, 3 à 5 pour 100, par exemple. Le sucre éprouve la fermentation alcoolique sous l'influence du ferment qui existe encore dans le vin, même après clarification ; l'acide carbonique, ne pouvant se dégager, reste emprisonné dans le vin sous une pression de plusieurs atmosphères, et les rend mousseux.

588. Bière. — La bière se prépare en transformant d'abord en glucose la matière amylacée de l'orge et en faisant fermenter ensuite le moût sucré obtenu.

1° MALTAGE. — L'orge, préalablement humecté d'eau et par suite gonflé, est placé dans un cellier ou *germoir*, sur le sol duquel on l'étend en couches de 40c à 50c d'épaisseur. La germination se produit et il se forme de la *diastase*, substance azotée amorphe, qui jouit de la propriété de transformer l'amidon en dextrine et en glucose. Quand la gemmule a acquis une longueur égale à 2/3 de la longueur du grain, on retire l'orge du germoir et on le dessèche d'abord à l'air libre, puis dans une étuve où la température s'élève graduellement jusqu'à 80°. Les grains, desséchés à cette température, sont facilement débarrassés de leurs radicelles ; on les concasse entre des meules suffisamment écartées, et le produit ainsi obtenu constitue le *malt*.

2° BRASSAGE. — Le malt est soumis au *brassage* ou saccharification. Pour cela on étend le malt sur le fond percé d'une grande cuve à double fond (*fig.* 206). Par l'intervalle qui sépare les deux fonds on introduit de l'eau chauffée à environ 75°, on brasse la matière, puis on ferme la cuve et on laisse le tout reposer pendant environ trois heures ; la diastase agit sur l'amidon et le transforme en glucose qui se dissout dans l'eau. Le liquide prend alors le nom de *moût*.

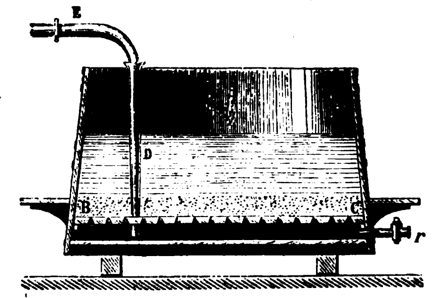


Fig. 206. — Cuve pour le brassage de la bière.

3° HOUBLONNAGE. — On soutire le moût et on le transporte dans des chaudières où on le fait bouillir avec du houblon (dans la proportion de 2 kilogr. par 100 litres de bière). Le houblon communique à la bière un principe amer, d'un goût agréable et qui contribue à sa conservation.

4° FERMENTATION. — Le moût, ainsi houblonné, est refroidi rapidement, puis versé dans de grandes cuves où la fermentation est déterminée par de la levûre de bière (2 kilogr. pour 1000 litres de bière). Pendant cette première fermentation, la levûre se développe et augmente considérablement. On soutire alors la bière et on la met dans des fûts ouverts où se produit une nouvelle fermentation. La mousse qui s'en échappe est recueillie et exprimée dans des sacs en toile ; elle laisse un résidu solide qui constitue la levûre de bière employée pour les opérations suivantes ou pour la panification. On clarifie ensuite la bière avec la colle de poisson et on bouche les tonneaux.

589. Cidre. — Poiré. — Le *cidre* est la boisson fermentée que l'on obtient avec le jus des pommes. Le *poiré* est une boisson analogue faite avec des poires.

Les pommes à cidre (pommes âcres au goût) sont écrasées sous une meule verticale en bois ou en pierre. La pulpe, abandonnée quelque temps au contact de l'air, est humectée d'eau, puis soumise à l'action d'une presse qui en extrait tout le jus. Celui-ci, introduit dans une grande cuve, y subit une première fermentation. Quand on la juge suffisante, on soutire le cidre dans des tonneaux où elle continue et s'achève lentement. Le cidre, récemment préparé, a une saveur douce et sucrée ; mis en bouteilles, il devient mousseux ; mais, si on attend que toute fermentation soit terminée, il devient amer et légèrement acide.

590. Farines. — Gluten. — La farine est le produit de la mouture des grains, débarrassé par un tamisage de la partie corticale (*son*).

La farine pure est d'un blanc mat, elle est douce au toucher et forme une pâte liante

COMPOSITION DE LA FARINE. — Quand on malaxe sous un mince filet d'eau une pâte consistante faite avec de la farine de froment, l'eau entraîne l'*amidon* et une matière soluble identique à l'*albumine* (**621**) du blanc d'œuf. Il reste une substance d'un gris jaunâtre appelée *gluten*, qui, soumise à l'action de l'alcool bouillant, fournit comme résidu une matière identique à la *fibrine* (**622**) de la fibre musculaire ; l'alcool a dissous un corps qu'il abandonne, par le refroidissement, sous forme de masse blanche identique au *caséum* (**623**) du lait.

Ces trois substances qui jouent un grand rôle dans la nutrition des animaux, font du pain l'aliment par excellence.

GLUTEN. — Le gluten s'obtient, comme nous venons de le dire, en malaxant sous un mince filet d'eau, la pâte formée avec la farine. C'est une substance éminemment plastique qui joue un rôle important dans la pa-

nification. C'est elle qui donne à la pâte son élasticité et lui permet de lever.

A l'air humide, le gluten se gonfle, se ramollit et se putréfie; c'est à cette altérabilité que sont dues les altérations de la farine; l'amidon n'éprouve aucun changement dans les mêmes conditions.

591. Panification. — La panification est une opération qui se rattache à la fermentation alcoolique.

Pour faire le pain, on forme une pâte avec de la farine, de l'eau, du sel et du *levain* [1] ou de la levûre de bière. La pâte, soumise au pétrissage, est ensuite divisée en pains et abandonnée à elle-même dans le voisinage du four. Le glucose qui existe dans la farine et celui qui prend naissance pendant l'opération se transforment en alcool et en acide carbonique. Ce gaz soulève la pâte, la rend légère et spongieuse. La pâte ainsi levée est soumise à la cuisson, elle augmente encore de volume, par suite de la dilatation de l'acide carbonique; sa surface extérieure se durcit, se caramélise en même temps qu'elle s'enrichit en principes solubles. Au bout d'une demi-heure environ, le pain peut être défourné et livré à la consommation.

CHAPITRE V

ALCOOL. — EAU-DE-VIE. — ÉTHER. — ÉTHERS COMPOSÉS. — ÉTHERS SIMPLES.

ALCOOL ($C^4H^6O^2$)

592. Propriétés. — L'alcool pur ou absolu est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur agréable, d'une saveur caustique et brûlante. Sa densité est 0,79 à la température de 15°. Celle de sa vapeur est 1,589.

Il bout à 78°; on n'a pas encore pu le solidifier.

L'alcool est un dissolvant précieux des résines et des corps gras.

L'alcool agit sur l'économie animale comme un caustique énergique, il coagule le sang; injecté dans les veines, il cause instantanément la mort.

593. Action de l'oxygène. — L'alcool brûle au contact de l'air avec une flamme bleuâtre, en produisant de l'eau et de l'acide carbonique:

$$C^4H^6O^2 + 12O = 4CO^2 + 6HO$$

Un mélange d'alcool et d'oxygène ou d'air s'enflamme avec explosion en présence d'une bougie ou d'une étincelle électrique.

[1] Le levain est de la pâte levée provenant d'une opération précédente.

Soumis à des actions oxydantes peu énergiques, l'alcool perd le tiers de son hydrogène et se transforme en un liquide appelé *aldéhyde* (alcool déshydrogéné) :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + 2O = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + 2HO$$

C'est ce que produisent : l'action de l'air en présence du noir de platine, l'action de l'acide azotique faible, celle du chlore étendu d'eau à froid, enfin, l'action de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse.

Si l'action oxydante se prolonge ou si elle est plus énergique, l'alcool, après avoir perdu 2 équivalents d'hydrogène, prend 2 équivalents d'oxygène et se transforme en acide acétique :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + 4O = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + 2HO$$

On constate facilement ces réactions en laissant tomber goutte à goutte de l'alcool pur sur du noir de platine, placé sur une assiette et recouvert d'une grande cloche de verre tubulée (*fig.* 207); il se condense sur les parois de la cloche des vapeurs acides qui sont un mélange d'aldéhyde et d'acide acétique.

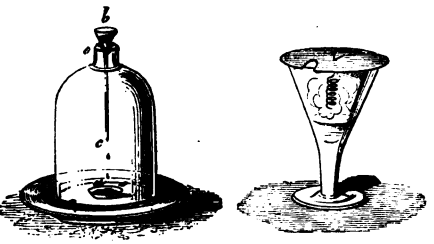


Fig. 207. — Oxydation de l'alcool par l'air en présence du noir de platine.

Fig. 203. Lampe sans flamme.

Ces mêmes produits prennent naissance quand on suspend (*fig.* 208) dans un verre, au fond duquel se trouve un peu d'alcool, un fil de platine enroulé en spirale et préalablement chauffé au rouge; l'incandescence persiste, tant que l'air peut se renouveler convenablement. Cette expérience est connue sous le nom de lampe *sans flamme.*

594. Action de l'eau. — L'alcool absolu est très-avide d'eau; la combinaison de ces deux corps se fait avec dégagement de chaleur. La neige mêlée avec de l'alcool fond rapidement; l'absorption de chaleur qui résulte de la fusion de cette neige détermine un abaissement de température qui peut aller jusqu'à — 37°.

La combinaison de l'alcool avec l'eau se produit toujours avec contraction de volume. La contraction est maximum quand les proportions correspondent à la formule

$$C^4H^6O^2 + 6HO$$

595. Action des acides. — Les acides exercent sur l'alcool des actions remarquables sur lesquelles nous devons insister.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE. — Examinons d'abord l'action de l'acide sulfurique.

1° Mêlé avec de l'alcool à une température d'environ 75°, il donne naissance à un acide appelé *sulfovinique* et dont la formule est

$$C^4H^6O,HO,2SO^3$$

Dans cet acide, l'équivalent d'eau peut être remplacé par un équivalent de base; on a alors des sulfovinates :

$$MO,C^4H^5O,2SO^3$$

2° Si on chauffe à 140° ce mélange d'alcool et d'acide sulfurique, dans une cornue qui communique avec un ballon refroidi, il distille de l'*éther* C^4H^5O, qui ne diffère de l'alcool que par 1 équivalent d'eau, et il reste dans la cornue de l'acide sulfurique étendu.

3° Enfin, si la température dépasse 165°, l'acide sulfurique retient deux équivalents d'eau, et il se dégage du *bicarbure d'hydrogène* (**118**) :

$$C^4H^6O^2 + 2(SO^3,HO) = C^4H^4 + 2(SO^3,2HO)$$

596. Action des autres oxacides. — Éthers composés. — La plupart des oxacides minéraux ou organiques, en réagissant sur l'alcool dans des conditions convenables, donnent un corps neutre appelé *éther composé* résultant de la combinaison de l'acide anhydre avec l'alcool privé d'un équivalent d'eau

C'est ainsi que l'acide acétique donne l'*éther acétique* $C^4H^5O,C^4H^3O^3$
» » oxalique » » *oxalique* $2(C^4H^5O),C^4O^6$

597. Action des hydracides. — Éthers simples. — Les hydracides, en réagissant sur l'alcool, donnent de l'eau et un *éther simple* qui ne diffère de l'éther ordinaire que par la substitution d'un équivalent du corps électro-négatif (chlore, brome, iode, etc.) à l'équivalent d'oxygène. Ainsi l'acide chlorhydrique donne l'éther chlorhydrique par une réaction exprimée par la formule

$$C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^5Cl + 2HO$$

598. Chloroforme. — L'hypochlorite de chaux donne avec l'alcool un composé remarquable appelé *chloroforme;* liquide incolore, bouillant à 61°, d'une apparence huileuse et d'une saveur sucrée.

Respiré en assez grande quantité, ce corps provoque le sommeil et détermine l'insensibilité. Il dissout les corps gras et les résines, ainsi que tous les produits très-charbonés.

599. Préparation de l'alcool absolu. — L'alcool s'extrait de l'*eau-de-vie* et de l'esprit-de-vin du commerce. Pour cela on introduit l'esprit avec de la chaux vive dans une cornue, où on laisse les matières en contact pendant 12 à 24 heures, puis on distille au bain-marie. En rectifiant ainsi 2 ou 3 fois on obtient l'alcool absolu.

600. Eau-de-vie. — Esprits. — On donne le nom d'*eau-de-vie* au

produit de la distillation des liqueurs alcooliques, lorsque ce produit contient au moins autant d'eau que d'alcool; si le liquide renferme plus d'alcool que d'eau, il prend le nom d'*esprit*.

Le prix d'une eau-de-vie dépend moins de la teneur en alcool, que de son ancienneté et de la nature du liquide alcoolique qui lui a donné son arome. La valeur vénale d'un esprit dépend surtout de la quantité relative d'alcool qu'il contient. Cette richesse se détermine à l'aide de l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac.

Pour déterminer la richesse alcoolique d'un vin ou d'une autre boisson fermentée, il faut en extraire l'alcool par distillation à l'aide d'un petit alambic.

On trouve ainsi que le vin et la bière contiennent :

Grenache	16
Malaga	15
Sauterne blanc	15
Bon vin de Bourgogne	11
Château-Laffitte	8,7
Vieille bière de Strasbourg	3,9
Bière de Lille	2,9
Bière de Paris	1,9.

On appelle eau-de-vie *preuve de Hollande*, l'eau-de-vie marquant 19° à l'aréomètre de Cartier.

Le *trois-six* est de l'esprit tel que si à 3 vol. de ce liquide on ajoute 3 vol. d'eau, on obtient 6 vol. d'eau-de-vie à 19°.

601. Préparation de l'eau-de-vie. — On prépare l'eau-de-vie par la distillation des liqueurs fermentées. Parmi ces liqueurs, les unes sont des boissons utilisées pour elles-mêmes, telles que le vin, la bière, le cidre, etc.; les autres sont fabriquées directement pour être distillées, comme le moût que l'on obtient en faisant fermenter l'amidon des céréales préalablement saccharifié par le malt (eau-de-vie de grain), ou la mélasse de canne (rhum) ou la mélasse de betterave (eau-de-vie de betterave).

Les eaux-de-vie de grain ou de betterave possèdent toujours une odeur désagréable, due à la présence d'huiles essentielles.

602. Usages. — L'alcool est un dissolvant constamment employé dans les laboratoires pour dissoudre les résines, les corps gras, les essences. Il est utilisé comme combustible dans la lampe à alcool. Il sert pour la conservation des pièces anatomiques. La parfumerie l'emploie pour la fabrication de l'eau de Cologne, de l'eau de lavande, etc.

L'eau-de-vie est employée, comme boisson et pour conserver des fruits (cerises, prunes, etc.).

ÉTHER (C^4H^5O)

Équiv. en poids. = 37 Équiv. en vol. = 2^{vol}

603. Propriétés. — L'éther ordinaire ou *éther sulfurique* (C^4H^5O) est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur forte et caractéristique, d'une saveur âcre et brûlante. Sa densité est 0,73 à la température de 0°. L'éther bout à 35° ; la densité de sa vapeur est 2,565.

L'éther brûle à l'air avec une belle flamme blanche, et donne de l'acide carbonique et de l'eau :

$$C^4H^5O + 12O = 4CO^2 + 5HO$$

La vapeur d'éther forme avec l'air des mélanges qui, à l'approche d'une bougie, détonent avec une grande violence, il ne faut manier ce corps que loin de toute espèce de flamme.

L'éther respiré avec l'air provoque le sommeil et détermine l'insensibilité comme le chloroforme ; aussi est-il employé comme anesthésique dans un grand nombre d'opérations chirurgicales.

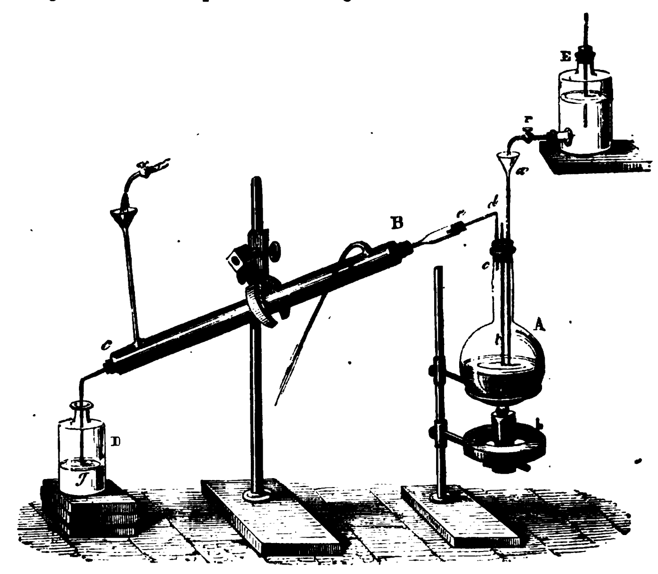


Fig. 209. — Préparation de l'éther.

604. Préparation. — On prépare l'éther sulfurique en chauffant dans un ballon A (*fig.* 209), maintenu à environ 140°, un mélange

de 7 parties d'alcool pour 10 parties d'acide sulfurique. Les vapeurs se rendent dans un tube *c*, *c* autour duquel circule constamment de l'eau froide, puis dans un flacon également refroidi. La tubulure est munie d'un tube à entonnoir *a* plongeant dans le liquide, et où arrive constamment de l'alcool qui, sortant du vase E, vient remplacer au fur et à mesure celui qui se transforme en éther.

L'éther ainsi obtenu est mêlé d'eau, d'alcool et de quelques matières étrangères.

On le fait digérer pendant 24 heures avec une dissolution de potasse caustique, en ayant soin d'agiter de temps en temps, afin de bien mélanger toutes les parties. L'éther débarrassé de l'alcool vient surnager la liqueur alcaline ; on le lave à l'eau, on le dessèche ensuite sur du chlorure de calcium et on le rectifie enfin sur de la chaux vive.

605. Usages. — L'éther est employé dans les laboratoires comme dissolvant. Il sert en médecine comme anesthésique.

CHAPITRE VI

HUILES FIXES ET GRAISSES. — SAPONIFICATION. — ACIDES GRAS. — GLYCÉRINE. BOUGIES STÉARIQUES. — SAVONS. — HUILES ESSENTIELLES. — CAMPHRE. — ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE. — RÉSINES. — VERNIS. — CAOUTCHOUC. — GUTTA-PERCHA.

—

CORPS GRAS NEUTRES

606. Propriétés générales. — On nomme *corps gras* des matières neutres, onctueuses au toucher et laissant sur le papier une tache translucide qui ne disparaît pas sous l'influence de la chaleur.

Les corps gras sont moins denses que l'eau. Ils sont solubles dans l'alcool, l'éther et les essences.

Ils s'altèrent peu à peu au contact de l'air ; on dit alors qu'ils rancissent. — Ils se décomposent sous l'influence de la chaleur.

Les *corps gras* solides aux températures ordinaires sont plus ou moins mous ; on leur donne, suivant leur consistance, les noms de *beurre*, *graisse suif*. On appelle *huiles* les corps gras liquides à la température ordinaire. Les huiles s'extraient généralement des végétaux (huile d'olive, huile de colza). — Quelques-unes s'extraient des animaux (huiles de poisson).

On appelle *siccatives* les huiles qui, comme celles de lin, de noix, d'œillette, s'épaississent en absorbant l'oxygène de l'air ; elles sont utilisées pour la confection des vernis et des couleurs.

Les huiles *non siccatives*, comme l'huile d'olive, ne perdent pas leur fluidité en s'oxydant.

L'huile d'olive bien pure (huile vierge) est employée comme comestible. — L'huile d'olive ordinaire et l'huile de colza sont surtout employées pour l'éclairage.

Le suif est formé par la graisse des herbivores (moutons, bœufs). Il constitue la matière première de la fabrication des *chandelles ;* le suif, fondu au bain-marie, est coulé dans des moules légèrement coniques dans l'axe desquels on a tendu une mèche de coton.

L'*axonge*, employé en pharmacie, est de la graisse de porc fondue. La *cire* est la matière grasse sécrétée par les abeilles ; elle sert à la fabrication des bougies.

605. Constitution chimique des corps gras. — Oléine, margarine, stéarine. — Les corps gras naturels sont généralement des mélanges de plusieurs principes immédiats ; c'est ce qu'on peut constater facilement de la manière suivante : Quand on refroidit de l'huile d'olive à 0°, on la voit se solidifier ; si alors on comprime la matière pâteuse obtenue, entre des feuilles de papier buvard, on constate qu'elle se sépare en deux parties, l'une, solide, composée de petites lamelles blanches et nacrées (*margarine*) ; l'autre, liquide (*oléine*).

Les graisses comprimées de la même façon donnent de l'oléine liquide, et une matière solide qui, traitée par l'éther, se dédouble en *margarine* soluble et fusible à 47°, et en *stéarine* insoluble et ne fondant qu'à une température d'environ 62°.

Les corps gras que nous étudions contiennent tantôt deux de ces principes immédiats, comme l'huile d'olive (28 de margarine et 72 d'oléine), tantôt les trois principes, comme le suif de mouton, qui contient 20 d'oléine et 80 d'un mélange de stéarine et de margarine.

ACIDES GRAS — GLYCÉRINE

606. Saponification. — Les corps gras neutres présentent de grandes analogies avec les éthers composés. Comme eux ils se dédoublent à une température élevée, sous l'influence de l'eau, en deux substances : l'une acide (*acide gras*) et l'autre neutre (*glycérine*), qui *n'y existaient pas toutes formées,* mais qui n'avaient besoin pour se régénérer que de fixer les éléments de l'eau. — La séparation est plus rapide quand on fait intervenir une base énergique capable de s'unir à l'acide, ou un acide fort susceptible de déplacer et de remplacer l'acide gras. Ce dédoublement du corps gras en acide gras et en glycérine a reçu le nom de *saponification,* quelle que soit d'ailleurs la méthode employée pour le déterminer.

Remarque. — Dans ces derniers temps M. Berthelot a rendu encore plus évidente l'analogie des corps gras et des éthers composés en montrant que par la réaction de la glycérine sur les acides stéarique, margarique et oléique, on obtient des corps gras identiques avec les composés natu-

rels, en même temps qu'une certaine quantité d'eau est mise en liberté.

609. Glycérine. — Le corps neutre qui prend naissance dans la saponification est toujours le même, c'est le principe doux des huiles ou *glycérine*, liquide incolore ou jaunâtre, d'une consistance sirupeuse, d'une saveur sucrée, présentant sous le rapport des propriétés chimiques beaucoup d'analogie avec l'alcool.

610. Acides gras. — L'acide varie avec le corps gras qui lui donne naissance.

On appelle acide *stéarique* l'acide que l'on retire de la *stéarine*,
» » *margarique* l'acide que l'on retire de la *margarine*,
» » *oléique* l'acide que l'on retire de l'*oléine*.

Ce dernier est liquide, les deux autres sont solides, blancs, cristallisés en aiguilles brillantes ; ils brûlent à l'air avec une flamme très-éclairante.

BOUGIES STÉARIQUES

611. Fabrication des bougies. — L'acide stéarique qui doit former la bougie est extrait du suif de bœuf. Le suif de mouton, plus dur et d'un prix plus élevé, est réservé pour la fabrication des chandelles.

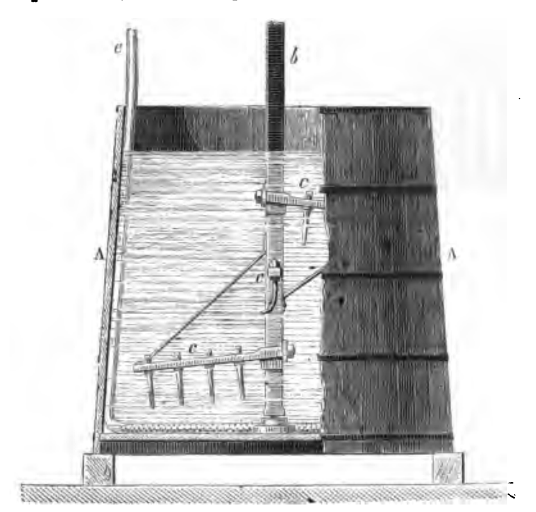


Fig. 210. — Saponification de la graisse de bœuf par la chaux.

Le suif est d'abord fondu dans une grande cuve en bois A (*fig.* 210) tenant de l'eau chauffée par la vapeur. Quand la fusion est complète, on y

ajoute de la chaux délayée dans l'eau, et un agitateur mécanique *b*, *c*, remue toute la masse. La chaux dédouble les corps gras en glycérine qui se dissout dans l'eau et en acides gras qui forment des stéarates, margarates et oléates de chaux insolubles. On soutire alors le liquide, et on recueille le ***savon calcaire***.

Ce savon pulvérisé est mis en suspension dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, et contenue dans une cuve semblable à la précédente; sous l'influence d'une douce chaleur, l'acide sulfurique s'empare de la chaux pour former du sulfate de chaux insoluble, et les acides gras devenus libres forment une couche huileuse à la surface du liquide. Cette couche, décantée et lavée, est coulée en pain de 3 à 4 kilogrammes.

On a obtenu dans cette opération un mélange des trois acides gras. Pour en séparer l'acide oléique, on enveloppe le pain d'une grosse toile et on le soumet à l'action d'une presse hydraulique, d'abord à froid, puis à chaud. Il reste finalement un mélange d'acide stéarique et d'acide margarique. Ces acides sont refondus et purifiés par plusieurs lavages à l'eau bouillante légèrement acidulée.

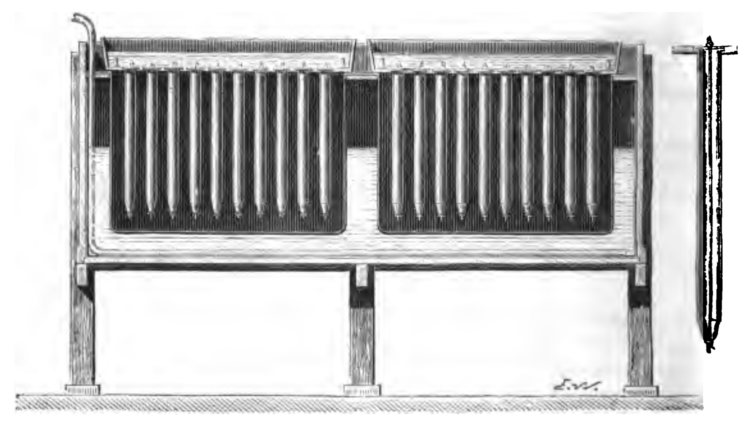


Fig. 211. — Fabrication des bougies stéariques.

On coule les acides fondus dans un large entonnoir, d'où ils passent dans les moules (*fig.* 211), qui portent chacun dans leur axe une mèche de coton tressée *a*, *b* qu'on a eu la précaution de tremper dans une dissolution faible d'acide borique. Grâce au tressage, la mèche se recourbe dans la flamme et va se consumer au contact de l'air ; l'acide borique transforme les cendres en un verre fusible, de sorte que la bougie se mouche pour

ainsi dire d'elle-même.— Les bougies, retirées des moules, sont blanchies par une exposition à la lumière et à l'humidité.

Quant à l'acide oléique, résidu de l'opération, il peut être utilisé pour la fabrication du savon.

L'industrie des bougies stéariques, aujourd'hui si répandue, doit son origine aux savantes recherches de Gay-Lussac et de M. Chevreul sur les corps gras. Elle constitue un progrès important sur l'éclairage par la chandelle de suif, qui, indépendamment de son odeur désagréable et de sa fumée, avait l'inconvénient de ne donner qu'une lumière rougeâtre.

SAVONS

612. Composition. — Les savons sont obtenus en saponifiant les corps gras par des bases puissantes, ce sont de véritables sels : oléates, margarates et stéarates. Les savons à base de potasse et de soude sont seuls solubles ; ils constituent les savons ordinaires. Les savons *mous* sont à base de potasse, les savons durs sont à base de soude.

Les acides décomposent les savons et s'emparent de la base.

Les sels, autres que ceux de potasse ou de soude, décomposent les savons solubles en donnant par double décomposition un *savon insoluble ;* c'est ce qui rend l'eau de puits, chargée de sulfate de chaux, impropre au savonnage.

613. Fabrication des savons. — Pour faire les savons durs, par exemple, on emploie des lessives faites avec la soude du commerce et rendue caustique par la chaux.

Les lessives les plus faibles sont portées à l'ébullition avec de l'huile d'olive mêlée d'un cinquième environ d'huile de lin. La saponification commence peu à peu et le savon mêlé d'un excès d'huile vient se rassembler à la surface. On soutire la lessive faible et on la remplace par une lessive plus concentrée ; on ajoute en dernier lieu une lessive chargée de sel marin ; la saponification s'achève et le savon insoluble dans le sel marin se contracte et se rassemble en grumeaux à la surface du liquide. La lessive soutirée laisse à sec le savon brut, coloré en bleu foncé presque noir par des savons à base d'alumine et de fer mêlés aux autres impuretés, qui proviennent de la soude employée.

Savon blanc. — Pour obtenir du savon blanc avec ce savon brut, il suffit de le délayer dans une lessive très-faible et chaude qu'on laissera ensuite refroidir lentement. Le savon alumino-ferrugineux insoluble se précipite peu à peu et la pâte parfaitement blanche qui surnage peut être coulée dans des moules.

Savon marbré. — En délayant le savon brut dans une petite quantité de lessive et refroidissant rapidement, on empêche la séparation du savon alumineux qui forme dans la pâte de larges veines bleuâtres. Ce savon est pré-

féré au savon blanc, parce qu'il retient moins d'eau (25 à 30 pour 100 au lieu de 45 à 50).

Savon noir. — Le savon noir est un savon mou, qu'on prépare dans le Nord avec la potasse et des huiles de chènevis, de lin ou de colza.

Les savons de toilette se font comme les savons blancs ordinaires, mais avec des matières plus pures. Ils sont en outre aromatisés par des essences.

HUILES ESSENTIELLES

614. Propriétés. — Les huiles essentielles ou *essences* sont des substances qui ressemblent beaucoup aux huiles grasses; comme ces dernières, elles laissent sur le papier une tache translucide, mais cette tache disparaît sous l'influence de la chaleur.

Les essences existent généralement toutes formées dans les végétaux.

La plupart des essences sont liquides; quelques-unes, comme le camphre sont solides. — Elles entrent en ébullition aux environs de 150°, mais elles possèdent déjà une grande tension de vapeur aux températures ordinaires.

Elles ont une odeur vive et pénétrante, une saveur brûlante. — Elles sont peu solubles dans l'eau, mais très-solubles dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses.

Les essences brûlent à l'air avec une flamme fuligineuse.

A la température ordinaire, elles absorbent lentement l'oxygène de l'air et se transforment en matières résineuses.

Classification des essences — La composition des essences les a fait partager en trois classes :

1° Les essences qui ne renferment que du carbone et de l'hydrogène; telles sont l'essence de térébenthine $C^{20}H^{16}$, l'essence de citron $C^{10}H^{8}$, etc.

2° Les essences qui contiennent du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène; telles sont le camphre $C^{20}H^{16}O^{2}$, l'essence d'amandes amères $C^{14}H^{6}O^{2}$.

3° Les essences azotées ou sulfurées, comme l'essence de moutarde $C^{8}H^{5}AzS^{2}$.

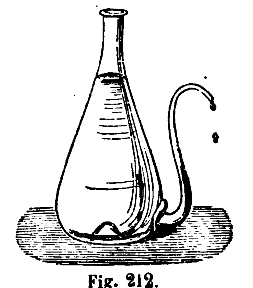


Fig. 212.
Récipient florentin.

Extraction des essences. — On extrait quelques essences par simple pression, mais le plus grand nombre s'obtient en distillant avec de l'eau les parties du végétal qui les fournissent. La tension de vapeur de ces essences est assez grande à 100° pour qu'elles soient entraînées par la vapeur d'eau, on les reçoit, quand elles sont plus légères que l'eau, dans des *récipients florentins* (*fig.* 212) où

l'eau gagne le fond et s'écoule par l'ouverture latérale, pendant que l'huile se rassemble à la partie supérieure.

Usages. — Les essences sont constamment employées dans la parfumerie. La facilité avec laquelle elles dissolvent les corps gras en fait utiliser plusieurs pour le dégraissage des étoffes. Quelques-unes enfin, comme l'essence de térébenthine, servent à la confection des vernis dits à l'essence.

615. Essence de térébenthine ($C^{20}H^{16}$). — C'est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur forte, d'une saveur âcre et brûlante. Sa densité est 0,86. Elle bout à 156°.

L'essence de térébenthine brûle à l'air avec une flamme très-fuligineuse. — Exposée à l'air, elle en absorbe peu à peu l'oxygène et se transforme en une résine identique avec la colophane.

Soumise à l'action d'un courant de gaz acide chlorhydrique à basse température, elle donne naissance à un produit liquide brun ($C^{20}H^{16}$, HCl), et à un produit solide, blanc, cristallin, de même composition, qui par son aspect et son odeur a mérité le nom de *camphre artificiel*.

L'essence de térébenthine est employée à la confection des vernis dits à l'essence. Mêlée à l'alcool, elle sert à l'éclairage dans les lampes *à gaz liquide*.

On la prépare en distillant la *térébenthine*, liquide visqueux fourni par le pin maritime, et qui n'est qu'un mélange de colophane et d'essence de térébenthine.

616. Camphre ($C^{20}H^{16}O^2$). — C'est un corps solide, incolore et transparent, doué d'une odeur vive et caractéristique, d'une saveur amère. — Sa densité est 0,986; il flotte à la surface de l'eau. Il fond à 175° et bout à 204.

Le camphre est très-volatil à la température ordinaire. Il est à peine soluble dans l'eau, mais il se dissout bien dans l'alcool et constitue alors l'eau-de-vie camphrée employée en médecine. On l'utilise aussi comme antiseptique.

On prépare le camphre en distillant avec de l'eau les feuilles et les branches du *laurier-camphre*. Le produit de cette distillation est gris, on le raffine en le sublimant dans de grandes fioles à fond plat.

617. Résines. — Les résines sont des corps solides, généralement colorés en jaune ou en brun et plus ou moins transparents. Elles sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, l'éther et les huiles volatiles. On les obtient ordinairement comme résidus de la distillation de sucs végétaux, où elles se trouvent dissoutes dans une essence. Elles se produisent constamment dans l'oxydation lente des essences au contact de l'air.

Les résines brûlent à l'air avec une flamme épaisse très-fuligineuse.

Chauffées, elles se décomposent et donnent des carbures d'hydrogène, qu'on peut employer comme gaz de l'éclairage.

En présence des alcalis, les résines jouent le rôle d'acides faibles ; ainsi la colophane traitée par la soude du commerce donne un savon résineux employé dans le blanchiment et dans le collage du papier à la mécanique.

618. Vernis. — Les vernis sont des dissolutions de résines soit dans l'alcool (*vernis à l'alcool pour meubles*), soit dans les essences (*vernis à l'essence pour les métaux*), soit enfin dans les huiles siccatives (*vernis gras pour voitures*). La *térébenthine* qui coule du pin maritime est un vernis naturel. Appliquées en couche mince sur les corps, ces dissolutions sèchent à l'air et préservent les métaux de l'humidité et des autres causes de destruction.

619. Caoutchouc. (C^8H^7). — Le caoutchouc pur est un corps solide plus léger que l'eau et d'un blanc de lait ; s'il nous arrive d'ordinaire avec une couleur brune, cela tient uniquement aux imperfections de son *mode* d'extraction. Il est inodore et sans saveur. L'eau et l'alcool ne le dissolvent pas, mais il se dissout dans la benzine et le sulfure de carbone.

Il est dur et cassant à basse température ; il se ramollit aux températures ordinaires et peut se souder à lui-même vers 100°. Il fond vers 120°. Le caoutchouc fondu est employé comme lut dans les laboratoires ; il peut s'appliquer sur les étoffes et les rendre imperméables à l'eau.

Le caoutchouc résiste très-bien aux acides, aux alcalis et à la plupart des gaz employés en chimie.

Trempé dans du sulfure de carbone qui tient en dissolution du soufre, il s'imprègne profondément de soufre, augmente de poids, devient plus solide, plus imperméable, et acquiert une élasticité qui ne varie plus aux diverses températures de l'atmosphère. Le caoutchouc est alors dit *vulcanisé*.

On extrait le caoutchouc du *ficus elastica* et d'autres arbres analogues, aux Indes et à Ceylan. Pour le recueillir, on fait à l'arbre des incisions qui laissent échapper un suc fluide que l'on applique sur des moules en terre glaise en forme de poires. On fait sécher le dépôt et on lui superpose une seconde couche, puis une troisième. Quand l'épaisseur est suffisante, on casse le moule, on en extrait les fragments et on obtient les *poires* ou *bouteilles de caoutchouc* qu'on livre au commerce.

620. Gutta-percha. — Cette matière, qui nous vient de Chine, présente beaucoup d'analogie avec le caoutchouc. Elle est plus dure que lui aux températures ordinaires, mais au contact de l'air chaud, elle devient molle, flexible et se travaille avec facilité. On l'emploie pour faire les moules destinés à la galvanoplastie, pour faire des cuvettes et des vases de toutes sortes.

Elle est encore utilisée pour envelopper et isoler les fils métalliques qui doivent transmettre les courants télégraphiques sous la terre ou sous l'eau.

CHAPITRE VII

ALBUMINE. — FIBRINE. — CASÉINE. — GÉLATINE. — URÉE. — FERMENTATION PUTRIDE. — CONSERVATION DES MATIÈRES ANIMALES.

ALBUMINE

621. Propriétés. — État naturel. — L'albumine est la matière incolore, transparente et inodore qui constitue le blanc d'œuf.

Soumise à une température d'environ 60°, elle se coagule et devient dure, blanche et opaque. — Elle se coagule à froid sous l'influence de l'alcool et du tannin. C'est sur cette propriété qu'est fondé l'emploi du blanc d'œuf pour coller les vins. L'albumine, en se coagulant, forme dans ce cas un réseau qui entraîne toutes les matières en suspension. L'albumine coagulée redevient soluble dans l'eau après une ébullition prolongée.

L'albumine forme avec le bichlorure de mercure un précipité insoluble, aussi le blanc d'œuf est-il recommandé comme contre-poison du sublimé corrosif. — Elle forme avec la chaux un lut très-résistant.

On rencontre l'albumine non-seulement dans le blanc d'œuf, mais encore dans le *sang*, ainsi que dans la *farine*, qui, traitée par l'eau (**590**), laisse passer l'albumine avec l'amidon.

FIBRINE

622. Propriétés. — Extraction. — La fibrine est un corps solide, blanc, inodore et insipide; molle et élastique à l'état ordinaire, elle devient dure et cassante quand elle a été desséchée.

Elle est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Chauffée à 200°, elle se décompose en donnant beaucoup de carbonate d'ammoniaque.

L'acide chlorhydrique et l'acide acétique la transforment en une gelée soluble dans l'eau chaude.

La fibrine existe dans le *sang*, dans la *chair musculaire* et dans le *gluten* des céréales; pour l'obtenir pure, on bat avec un petit balai le

sang encore chaud (au sortir des vaisseaux sanguins) : la fibrine s'attache aux branches, sous forme de filaments blanchâtres, qu'on lave d'abord à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther, pour enlever les matières grasses et les autres impuretés.

La fibrine paraît être isomère de l'albumine

CASÉUM

623. Propriétés du caséum. — Cette substance, appelée aussi *caséine*, se précipite en grumeaux blancs floconneux, quand on traite le lait par un acide.

Ces grumeaux. lavés à l'eau puis épuisés par l'alcool et l'éther, fournissent la caséine pure.

La caséine paraît avoir la même composition que l'albumine. — Elle est coagulée par les acides et par l'alcool. — Les alcalis et les carbonates alcalins la dissolvent.

Elle constitue la partie la plus nutritive du lait ; c'est elle qui fait de ce liquide un aliment très-substantiel pour les jeunes animaux. — Les fromages sont formés de caséine presque pure. La caséine existe également dans la farine du blé.

GÉLATINE

624. Colle de poisson. — Colle forte. — La gélatine est une substance solide, transparente, inodore et incolore quand elle est pure. Elle se ramollit et se gonfle dans l'eau froide, elle se dissout dans l'eau bouillante. Sa dissolution se *prend en gelée* par le refroidissement, même quand elle ne contient que $\frac{1}{100}$ de gélatine. Chauffée fortement, la gélatine fond, puis s'enflamme en répandant l'odeur de la corne brûlée.

Le tannin et l'alcool précipitent la gélatine de ses dissolutions les plus étendues.

L'acide sulfurique étendu, maintenu en ébullition pendant plusieurs heures avec de la gélatine, puis saturé par de la craie, donne un liquide qui, filtré et évaporé, constitue un sirop pouvant cristalliser ; c'est le *sucre de gélatine* ou *glycocolle*.

Pour préparer la gélatine, on fait bouillir pendant longtemps avec l'eau de la peau, des tendons, des cartilages, etc. Quand la dissolution est complète, on filtre, puis on concentre et on verse dans des moules où la gélatine se prend en plaques par refroidissement.

On peut encore la retirer des os que l'on met à digérer en vases clos (*fig*. 213) avec de l'eau chauffée au-dessus de 100°.

La *colle de poisson* est de la gélatine pure, c'est la membrane interne de la vessie natatoire de l'esturgeon.

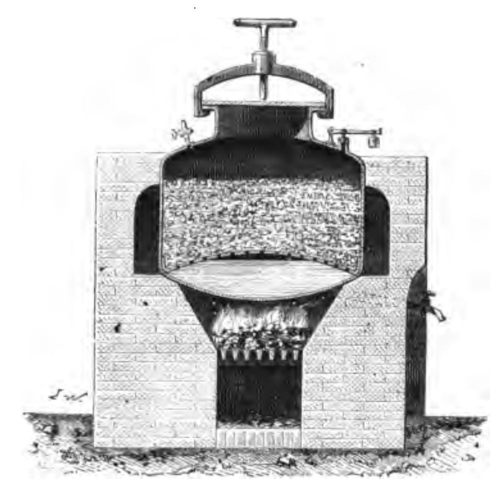


Fig. 213. — Extraction de la gélatine des os.

Les usages de la gélatine sont très-variés : la gélatine ordinaire ou *colle-forte* est constamment employée dans l'ébénisterie. La *colle de poisson* sert à coller le vin et la bière; on l'emploie pour apprêter les étoffes de soie, pour la gaze argentine et pour les fleurs artificielles.

URÉE ($C^2H^4Az^2O^2$)

625. Propriétés. — L'urée est une substance blanche, incolore et inodore, cristallisée en prisme droit à base rectangle. Elle est très-soluble dans l'eau, elle se dissout moins facilement dans l'alcool.

L'urée se comporte vis-à vis des acides comme une base organique faible; elle exige, comme ces bases, un équivalent d'eau pour se combiner aux oxacides.

Abandonnée à elle-même, elle s'assimile les éléments de quatre équivalents d'eau et se transforme en carbonate d'ammoniaque, suivant la formule :

$$\underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2} + 4HO = \underset{\text{Carbonate d'ammoniaque.}}{2(AzH^3, HO, CO^2)}$$

L'urée donne la même réaction quand on la chauffe avec une dissolution alcaline.

Grâce à cette transformation, l'azote que l'urine enlève aux corps des animaux passe dans l'atmosphère sous forme de carbonate d'ammoniaque que les pluies ramènent à la surface du sol, où il sert à la nutrition des végétaux et par suite des animaux.

626. État naturel. — Extraction. — L'urine de l'homme et des mammifères carnassiers est un liquide assez complexe, formé en majeure partie d'eau tenant en dissolution des sels, de l'acide lactique, de l'albumine, des matières colorantes, et enfin de l'*urée* et de l'acide *urique*.

L'homme adulte produit environ 30 grammes d'urée par jour.

Pour préparer l'urée, on évapore lentement de l'urine fraîche jusqu'à ce qu'elle soit réduite au dixième de son volume primitif; on y ajoute ensuite de l'acide azotique. Il se produit un précipité cristallin très-abondant d'azotate d'urée, qu'on décolore par le noir animal et qu'on purifie par plusieurs cristallisations successives.

Cet azotate, dissous et traité par la baryte, donne un précipité d'urée très-pure.

FERMENTATION PUTRIDE

627. Définition. — Les matières animales ou végétales abandonnées à elle-même s'altèrent spontanément; elles deviennent le siége de phénomènes particuliers accompagnés ordinairement d'exhalations très-fétides. On dit alors qu'il y a *putréfaction* ou *fermentation putride*.

628. Phénomènes de la putréfaction. — C'est M. Pasteur qui a fait connaître la cause jusqu'alors ignorée de la fermentation putride. Cette fermentation est due à un animal microscopique du genre *vibrion* et dont le germe est transporté par l'air.

Ce vibrion ne peut se développer qu'à l'abri du contact de l'air.

Si la putréfaction se produit le plus souvent dans les liquides exposés au contact de l'air et de l'humidité, c'est qu'il se développe d'abord, à la surface du liquide et dans son intérieur, de *petits infusoires* (*bactérium*, etc.) qui absorbent l'oxygène dissous et celui qui se trouve en contact avec la surface du liquide; c'est seulement lorsque tout l'oxygène a disparu, que les vibrions peuvent se développer et déterminer la fermentation putride. Dès que la putréfaction a commencé, le liquide devient le siége de deux genres d'actions chimiques très-distinctes : les vibrions, d'une part, vivant sans la coopération de l'air, transforment les matières azotées en produits plus simples, mais encore complexes; d'autre part, les bactériums déterminent la combustion de ces mêmes produits et les ramè-

nent à l'état des plus simples combinaisons binaires : l'eau, l'ammoniaque et l'acide carbonique.

En empêchant la putréfaction extérieure, on ne réussit pas toujours à conserver aux corps leur structure et leurs qualités premières, parce qu'il y a toujours les réactions des solides et des liquides les uns sur les autres. C'est ainsi que la viande enveloppée d'un linge imbibé d'alcool, et placée dans un vase clos, pour éviter l'évaporation de ce liquide, ne se putréfie pas, mais se faisande d'une manière très-prononcée.

CONSERVATION DES MATIÈRES ANIMALES

629. Procédés de conservation. — Plusieurs procédés peuvent être employés pour conserver les substances organiques. Les uns sont destinés à *empêcher le développement* des germes qui peuvent produire la fermentation, les autres ont pour but de *détruire* ces germes.

630. Arrêt de développement. — On arrête le développement des germes par la dessication ou l'abaissement de température.

1° Dessication. — Les viandes et les légumes desséchés, peuvent être conservés et expédiés à de grandes distances sans subir d'altération. C'est aussi par la dessication que les fruits secs, pruneaux, raisins, etc. se gardent pendant de longues années. C'est par le même procédé qu'on conserve les plantes dans les herbiers.

2° Abaissement de température. — L'usage de mettre dans un endroit frais les matières que l'on veut préserver de toute altération est fondé sur ce que la fermentation ne se développe pas aux basses températures.

La glace sert à conserver le poisson et les viandes.

631. Destruction des germes. — On détruit les germes par la cuisson, ou à l'aide de substances antiseptiques.

1° Cuisson. — La cuisson, en détruisant les germes, retarde la fermentation putride, mais seulement pour quelque temps, parce que l'air ramène sans cesse de nouveaux germes.

2° Cuisson et privation d'air. — On arrive à un résultat plus satisfaisant dans le *procédé d'Appert*, qui consiste à introduire les matières à conserver dans des vases en fer-blanc, puis à les porter à l'ébullition en les plongeant dans l'eau, à les fermer hermétiquement et à les chauffer de nouveau ; de cette façon, on détruit par la première cuisson tous les germes qui pouvaient exister dans les matières à préserver, et par la seconde ébullition, on détruit les germes qui auraient pu s'introduire au moment de la fermeture.

3° Antiseptiques. — Au lieu de détruire les germes par la cuisson, on peut les faire périr par les antiseptiques.

La *créosote*, qui existe dans la fumée, est un excellent antiseptique ;

c'est grâce à elle que se conservent les viandes fumées : jambons, harengs saurs, etc.; on y ajoute souvent l'action préservatrice du sel marin.

L'*alcool*, employé pour la conservation des collections d'histoire naturelle, est un très-bon antiseptique. Les fruits dits à l'eau-de-vie se conservent par suite de ces propriétés.

Enfin on emploie un certain nombre de sels, comme le *chlorure de mercure*, par exemple, pour conserver des objets de collection.

On doit, dans chaque cas, choisir la nature de l'agent antiseptique d'après les propriétés des corps à conserver et l'usage auquel on les destine.

FIN

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE VII.

CHAPITRE VIII.

CHAPITRE IX.

CHAPITRE X.

CHAPITRE XI.

CHAPITRE XII.

CHAPITRE XIII.

CHIMIE ORGANIQUE.

CHAPITRE PREMIER.

CHAPITRE II.

CHAPITRE III.

CHAPITRE IV.

CHAPITRE V.

CHAPITRE VI

CHAPITRE VII.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

PARIS. — IMPRIMERIE SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

n-
. 32
r-
. 32

33
33
34
34
35
36

37






Chem 3024.4.20
Precis de chimie.
Cabot Science 001937998
3 2044 091 885 533